



Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en oeuvre comme agent structurant.

Pierre R. Marcoux

► To cite this version:

Pierre R. Marcoux. Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en oeuvre comme agent structurant.. Matériaux. Université d'Angers, 2002. Français. NNT : . tel-00583174

HAL Id: tel-00583174

<https://theses.hal.science/tel-00583174>

Submitted on 5 Apr 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant.

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire

ÉCOLE DOCTORALE D'ANGERS

Présentée et soutenue publiquement
le 25 juin 2002
à Angers

par **Pierre MARCOUX**

devant le jury ci-dessous :

M. Philippe HAPIOT (rapporteur), *Directeur de Recherches • Université de Rennes I*
Mme Pascale LAUNOIS (rapporteur), *Chargée de Recherches • Université de Paris-Sud*
M. Laszlo FORRÓ (examinateur), *Professeur • Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*
M. Guy JACOB (examinateur), *Ingénieur • Société Nationale des Poudres et Explosifs, Vert-le-Petit*
M. Alain GORGUES (président), *Professeur • Université d'Angers*
M. Patrick BATAIL (examinateur), *Directeur de Recherches • Université d'Angers*

Directeur de thèse : M. Patrick BATAIL

Laboratoire de Chimie Inorganique, Matériaux et Interfaces, FRE 2447,
CNRS-Université d'Angers, bâtiment K,
2, boulevard Lavoisier, 49 045 ANGERS

A la mémoire de ma grand-mère Hélène,
à Maman et Didi,
à Marina.

Ces travaux sont le fruit de trois années passées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel dans le groupe de **Patrick Batail**. Je tiens à le remercier pour m'avoir accordé sa confiance et accueilli dans son équipe en 1999. Je le remercie pour la grande liberté d'action qu'il m'a toujours donnée.

Je tiens à exprimer mes remerciements à **Philippe Hapiot** et à **Pascale Launois** pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie également le professeur **Alain Guorgues** pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que le professeur **Laszlo Forró** et **Guy Jacob** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à **Jean Pinson** (*Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Paris 7*) et **Philippe Hapiot** (*Synthèse et Electrosynthèse Organique, Rennes 1*) pour le temps qu'ils m'ont accordé et l'intérêt qu'ils ont porté au sujet du greffage électrochimique de nanotubes.

J'exprime ma gratitude envers **Guy Jacob** (*Centre de Recherches du Bouchet, Société Nationale des Poudres et Explosifs*) pour m'avoir accueilli chaleureusement au cours de mes visites à Vert-le-Petit. Je tiens également à remercier **Joël Renouard** pour sa disponibilité, sa gentillesse et son efficacité.

Mes plus vifs remerciements vont à tous les membres de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel avec qui j'ai travaillé au quotidien. Merci à **Christiane Marhic** (*Tita*) pour son assistance essentielle lors des nombreuses séances de microscopie à transmission, à **Alain Barreau** pour sa compétence et son dynamisme dans les expériences de microscopie à balayage. Je remercie aussi **Vincent Fernandez** pour son aide dans les mesures et le traitement des spectres XPS, j'espère ne l'avoir pas trop poursuivi et harcelé ;-). J'adresse mes remerciements aux membres du Laboratoire de Physique Cristalline pour toutes les discussions et expériences concernant la diffusion Raman et les nanotubes : **Jean-Yves Mevellec**, **Jean-Michel Benoît**, **Olivier Chauvet**, **Christophe Stéphan** et **Bertrand Vilen** (auteur des jolies images de la page 129). Je remercie **Serge Lefrant** pour le temps qu'il a consacré et l'intérêt qu'il a porté à la spectroscopie des fluorotubes. Merci à **Gilbert Billard** et **Jean-François Berthelot** pour leur aide précieuse dans la conception et l'usinage de divers réacteurs, à **Olivier Guirec** pour les travaux de verrerie et à **Stéphane Grolleau** pour les mesures des isothermes d'adsorption d'azote ainsi que les mesures d'ATG. J'adresse une mention spéciale à **David Albertini** et **Joachim Schreiber** (*Jo*). Merci à David pour les images AFM, pour sa disponibilité (cours de microscopie champ proche, d'informatique... et d'expressions), pour sa gentillesse et sa patience à mon égard (il m'aura supporté quotidiennement ou presque durant les huit derniers mois !). A l'issue de la rédaction, il est plus que jamais temps de dire (*avé l'accent*) : « Pitain... c'est la mort du petit cheval ! » Merci à Jo pour la collaboration scientifique (expériences SERS et autres...) que nous avons pu entamer, et pour son amitié, son écoute et son soutien.

Je tiens également à remercier mes collègues de l'équipe Batail, les « affreux de la FRE », pour leur soutien, leur aide et leur amitié. Merci à **Philippe Reinert** (*Philou Filou*) pour la patience, la disponibilité et l'écoute dont il a fait preuve lors de ma première année de thèse. J'adresse aussi un grand merci à **Franck Camerel** (*Kiki*), **Stéphane Baudron** (*Fanou*), **Thomas Devic** (*Toto*), **Sandrine Perruchas** (*Dame Sandrine*), **Cécile Mézière** (*Dame Cécile*), **Olivier Dautel**, **Kamal Boubekour**, **Narcis Avarvari** (*Nanar*) et **Marc Fourmigué**. Je remercie enfin **Elizabeth Goan** pour sa contribution à la synthèse des composites MCM-41/nanotubes.

Merci à **Pascale Launois** (*Laboratoire de Physique des Solides, Orsay*) et **Philippe Deniard** (*Institut des Matériaux Jean Rouxel*) pour m'avoir apporté quelques lumières sur la diffraction des rayons X par les nanotubes de carbone. Je remercie le Groupe de Dynamique des Phases Condensées (*Montpellier II*) pour m'avoir gentiment fourni des nanotubes monocouches, ainsi que la société *Nanoleedge* pour m'avoir donné un échantillon de fibre macroscopique de nanotubes.

Que soient remerciés enfin tous les étudiants et permanents de l'Institut des Matériaux pour leur sympathie et la bonne ambiance qu'ils ont sue ou savent faire régner à l'IMN (*et en dehors de l'IMN*) : **Arno** et **Nico** les rois du jeu de mot, **Rico** la Malice, **Natacha**, **Olivier**, **Nelly**, **Pascal**, **Ming-Wen**, **Fabrice**, **Laure**, **Vincent**, **Bertha**, **Murielle**, **Marthine**, **Elaine**, **Anne-Marie M.**, **Richard**, **Marie-Pierre**, **Joël**, etc., etc.



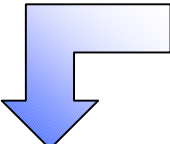


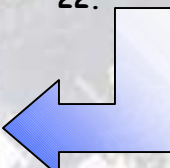
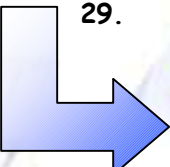
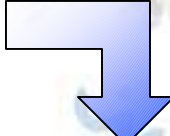
En guise d'avant-propos, je mentionnerai le *Ph. D. Game*, un jeu de l'oie que m'envoya jadis un ami qui était en Ph. D. aux Etats-Unis, j'étais alors en première année de thèse, du côté de la case 9... Après être parvenu aujourd'hui à la case 42 (en passant par les « grands classiques » comme les cases 16, 23, 27 ou encore 30), je peux conseiller aux futurs doctorants de lire attentivement le parcours, et aux ex-thésards de se remémorer quelques bons souvenirs.

Nantes, 3 juillet 2002

BEGINNING.

Throw sanity to start.

The Ph. D. Game

| | | | | | | |
|--|---|---|--|--|--|--|
| 1. Your supervisor gives you project title. Go on 3 spaces. | 2.  | 3. You are full of enthusiasm. Have another turn. | 4. Realise supervisor has given nothing but project title. | 5. Goto library- you can't understand catalogue ! Miss one turn. | 6. The important reference is in Japanese. Back two spaces. | 7.  |
| 14.  | 13. Unlucky for some. You become disillusioned. Miss one turn. | 12. END OF FIRST YEAR.  | 11. Examiners not impressed by first year report. Throw 1 to continue. | 10. Do extra work on first year report. Extra turn. | 9. Use beer to buy technical assistance. Go on two spaces. | 8. Need supervisors help. Miss one turn finding him. |
| 15. You become depressed. Miss two turns. | 16. You become more depressed. Miss three turns. | 17. Change project. Go back to beginning. | 18. Change supervisor. Go on 6 spaces. | 19. Do lab demonstrations to get some dosh. Go on 2 spaces. | 20.  | 21. Lab demos take up too much of your time. Back two spaces. |
| 28. You begin to think you will never finish. You are probably right. | 27. Beer monster strikes ! Spend 1 turn recovering. | 26. Work every weekend for two months. Go on six spaces. | 25. END OF SECOND YEAR. No results. Who cares ? Throw again ! | 24. Experiment are working. Go on 4 spaces. | 23. Specimens incorrectly labelled. Go back to 20. | 22.  |
| 29.  | 30. You spend more time complaining than working ! Miss 1 turn. | 31. You realise your mates are earning five times your grant. Have a good cry. | 32. You are asked why you started a Ph. D. Miss one turn finding a reason. | 33. You are offered a job. You may continue or retire from game. | 34. Start writing up. Now you are really depressed. Miss 5 turns. | 35.  |
| 42. Your Ph. D. is awarded : <u>congratulations</u> . Now join dole queue ! | 41. You are asked to resubmit thesis. Back to 33. | 40. You decide Ph. D. isn't worth the bother. Withdraw now. Game over. | 39. 3 years are up, and you get a job. Go on 3 spaces. | 38. It proves impossible to write up and work. Go to 33. | 37. Your thesis will disprove external examiners work. Go back to 28. | 36. Your data have just been published by rival group. Go back to 28. |

Ce travail de thèse est consacré à l'utilisation de nanotubes de carbone monocouches (SWNTs) comme agent structurant, ainsi qu'au greffage covalent de SWNTs en vue de modifier leurs propriétés de surface.

La première partie traite de l'emploi de SWNTs comme agent structurant dans la synthèse, par voie hydrothermale, d'aluminosilicates mésoporeux de type MCM-41. Les composites qui en résultent sont caractérisés par microscopie électronique, diffusion Raman, diffraction des rayons X et adsorption-désorption de N₂. La microscopie à transmission a permis d'observer la présence de nanotubes isolés au sein des mésopores, mais la structure des composites n'est pas encore clairement élucidée.

La deuxième partie aborde la fluoration de SWNTs par F₂. Les évolutions spectroscopiques de buckypapers fluorés sont suivies en fonction de stœchiométries C_nF croissantes. La bonne solubilité des fluorotubes C₂F dans l'isopropanol est mise en évidence par microscopie à force atomique (observation d'une majorité de tubes isolés, et non pas de fagots). La réaction de défluoration, utilisant l'hydrazine, a été étudiée par diffusion Raman, d'abord sur des fluorotubes en solution, puis sur des fluorotubes isolés préalablement déposés sur une surface. Les évolutions des modes radiaux observées après défluoration sont expliquées par l'effet fagot.

Le dernier chapitre traite du greffage de groupes aryles sur des SWNTs, par réduction électrochimique de sels de diazonium. Des films minces de nanotubes sont employés comme électrode de travail dans un montage à potentiel constant. Les greffages de groupes 4-bromophényles, 4-carboxyphényles et 4-chlorométhylphényles ont été caractérisés par spectroscopies de diffusion Raman et de photoélectrons X. La possibilité d'effectuer des couplages entre les aryles greffés et d'autres groupes a été explorée sur les nanotubes fonctionnalisés par les 4-chlorométhylphényles (substitutions nucléophiles par des amines et diamines).

MOTS-CLÉS :

- nanotubes de carbone monocouches
- agent structurant
- oxydes mésoporeux
- fonctionnalisation
- fluoration
- greffage électrochimique
- dispersion colloïdale
- analyse de surface

This thesis work is concerned with the use of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) as structural directing agent, and with the covalent grafting of SWNTs in order to modify their surface properties.

In the first part, we discuss the use of SWNTs as structural directing agent in the synthesis, in the hydrothermal way, of mesoporous aluminosilicates. Some composites presenting the MCM-41 structure are thus formed. They are characterized by electronic microscopy, Raman diffusion, X-ray diffraction and adsorption-desorption of N₂. Isolated nanotubes in the mesopores were observed with transmission microscopy, but the structure of the composites is not yet well defined.

The second part deals with the fluorination of SWNTs with F₂. The spectroscopic evolutions of fluorinated buckypapers are discussed as a function of growing amounts of grafted fluorine. The good solvation properties of C₂F fluorotubes in isopropanol is highlighted by atomic force microscopy (observation of a majority of isolated tubes, and not bundles). The defluorination reaction, using hydrazine, has been studied with Raman diffusion, first upon solvated fluorotubes, then upon isolated fluorotubes deposited on a surface. The evolution of the radial breathing modes, observed after defluorination, are explained by the bundle effect.

The last chapter is focused on the grafting of aryl groups on SWNTs, using the electrochemical reduction of diazonium salts. Thin films made of nanotubes are utilized as a work electrode in a constant potential device. The grafting of 4-bromophenyl, 4-carboxyphenyl and 4-chloromethylphenyl groups are characterized with Raman diffusion and X-ray photoelectron spectroscopy. The possibility of coupling some grafted aryls and other groups has been explored upon nanotubes functionalised with 4-chloromethylphenyls (nucleophilic substitutions with amines and diamines).

KEYWORDS :

- single-walled carbon nanotubes
- structural directing agent
- mesoporous oxides
- functionalisation
- fluorination
- electrochemical grafting
- colloidal dispersion
- surface analysis

AFM : microscopie à force atomique
APTS : 3-aminopropyltriéthoxysilane
ATG : analyse thermogravimétrique
BRM : *breathing radial mode*, mode de respiration radial
CTAB : cétyltriméthylammonium
DMF : diméthylformamide
DTG : dérivée du signal d'analyse thermogravimétrique
DRX : diffraction des rayons X
EtOH : éthanol
HOPG : *highly oriented pyrolytic graphite*
HPLC : *high-pressure liquid chromatography*, chromatographie en phase liquide à haute pression
iPrOH : isopropanol
MEB : microscopie électronique à balayage
MeCN : acétonitrile
MET : microscopie électronique à transmission
MWNTs : *multi-walled nanotubes*, nanotubes de carbone multicouches
NTs : nanotubes
PMMA : poly(méthyl métacrylate)
SDS : dodécylsulfate de sodium
SERS : *Surface Enhanced Raman Scattering*, diffusion Raman exaltée
STM : microscopie à effet tunnel
SWNTs : *single-walled nanotubes*, nanotubes de carbone monocouches
TMAOH : hydroxyde de tétraméthylammonium
TTAB : tétradécyltriméthylammonium
TEOS : tétraéthoxysilane
TMOS : tétraméthoxysilane
USBD : ultrasons basse densité
USHD : ultrasons haute densité
XPS : *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, spectroscopie de photoélectrons X
%mol : pourcentage molaire
%v : pourcentage volumique
%w : pourcentage massique

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 Les nanotubes de carbone | 3 |
| 1 Présentation générale | 5 |
| <i>1.1 Les formes allotropiques du carbone</i> | 5 |
| 1.1.1 Le graphite | 5 |
| 1.1.2 Le diamant | 6 |
| 1.1.3 Les fullerènes | 6 |
| <i>1.2 Historique</i> | 8 |
| 1.2.1 Du C ₆₀ aux nanotubes monocouches | 8 |
| 1.2.2 Nanotubes de carbone : quelques dates | 11 |
| <i>1.3 Structure des nanotubes de carbone</i> | 12 |
| 1.3.1 Les nanotubes monocouches | 12 |
| 1.3.2 Les nanotubes multicouches | 15 |
| 1.3.3 Echantillons « réels » : fagots, défauts et impuretés | 16 |
| <i>1.4 Méthodes de caractérisation</i> | 19 |
| 1.4.1 Microscopies | 19 |
| 1.4.2 Spectroscopies | 21 |
| 1.4.3 Autres méthodes | 24 |
| 2 Méthodes de synthèse | 25 |
| <i>2.1 Synthèse par arc électrique</i> | 26 |
| <i>2.2 Synthèse par ablation laser</i> | 27 |
| <i>2.3 Synthèse par décomposition catalytique</i> | 29 |
| 2.3.1 Généralités sur la décomposition catalytique | 29 |
| 2.3.2 La méthode HiPco | 30 |
| 2.3.4 Autres méthodes de décomposition catalytique | 32 |
| <i>2.4 Autres voies de synthèse</i> | 33 |
| 3 Méthodes de purification | 34 |
| <i>3.1 Généralités sur la purification</i> | 34 |
| <i>3.2 La microfiltration directe</i> | 35 |
| <i>3.3 La microfiltration tangentielle</i> | 36 |
| <i>3.4 La chromatographie d'exclusion stérique</i> | 38 |
| <i>3.5 La purification des nanotubes HiPco</i> | 39 |
| 4 Propriétés et applications | 39 |
| <i>4.1 Propriétés mécaniques</i> | 39 |
| <i>4.2 Propriétés électroniques</i> | 41 |
| <i>4.3 Propriétés thermiques</i> | 45 |
| <i>4.4 Propriétés optiques</i> | 45 |
| 5 Propriétés de forme | 46 |
| <i>5.1 Anisotropie des nanotubes et alignement</i> | 46 |
| <i>5.2 Adsorption de gaz</i> | 50 |
| <i>5.3 Intercalation</i> | 51 |
| <i>5.4 Propriétés de capillarité</i> | 52 |
| <i>5.5 Présentation du sujet</i> | 53 |

| | |
|--|------------|
| 6 Nanotubes inorganiques | 55 |
| Références bibliographiques | 55 |
| | |
| Chapitre 2 Synthèse de composites MCM-41/SWNTs | 67 |
| 1 Introduction et objet | 69 |
| <i>1.1 Utilisation de mésophases organiques comme agent structurant dans la synthèse de matériaux inorganiques</i> | 69 |
| <i>1.2 Objectifs de notre étude</i> | 70 |
| <i>1.3 Les mésoporeux de type MCM-41</i> | 72 |
| <i>1.4 Mécanismes de synthèse</i> | 73 |
| 1.4.1 Mécanisme d'auto-assemblage coopératif | 73 |
| 1.4.2 Classification des différentes voies de synthèse | 74 |
| 2 Détermination des conditions de synthèse | 74 |
| <i>2.1 Stabilité des dispersions aqueuses de nanotubes</i> | 75 |
| <i>2.2 Essais préliminaires</i> | 77 |
| 2.2.1 Voie $S^{+}T^{-}$ en milieu basique | 79 |
| 2.2.2 Voie $S^{0}T^{0}$ en milieu acide | 79 |
| 2.2.3 Voie $S^{0}T^{0}$ en milieu neutre | 79 |
| 2.2.4 Voie $S^{+}T^{-}$ en milieu neutre | 79 |
| <i>2.3 Conclusions des essais préliminaires</i> | 80 |
| 3 Composites MCM-41/SWNTs | 81 |
| <i>3.1 Synthèse et traitement des composites</i> | 81 |
| <i>3.2 Observations en microscopies électroniques</i> | 83 |
| 3.2.1 Microscopie à balayage | 83 |
| 3.2.2 Microscopie à transmission | 85 |
| <i>3.3 Caractérisation par diffraction des rayons X</i> | 90 |
| <i>3.4 Caractérisation par diffusion Raman</i> | 94 |
| 3.4.1 Introduction | 94 |
| 3.4.2 Bande D | 95 |
| 3.4.3 Modes radiaux | 95 |
| 3.4.4 Effet thermique | 97 |
| <i>3.5 Caractérisation par adsorption de gaz</i> | 98 |
| 3.5.1 Isotherme de PM5 et PM7 calcinés | 98 |
| 3.5.2 Evaluation du « taux de remplissage » | 99 |
| 3.5.3 Isotherme de PM7 extrait | 100 |
| 4 Conclusions et perspectives | 101 |
| <i>4.1 Caractérisation des composites formés</i> | 101 |
| <i>4.2 Emploi d'autres types de nanotubes</i> | 102 |
| Références bibliographiques | 103 |
| | |
| Chapitre 3 Fluoration de nanotubes monocouches | 107 |
| 1 Méthodes de fonctionnalisation et objectifs | 109 |
| <i>1.1 Les différentes voies de fonctionnalisation</i> | 109 |
| 1.1.1 Fonctionnalisations covalentes | 109 |
| 1.1.2 Fonctionnalisations non covalentes | 110 |

| | |
|--|------------|
| 1.1.3 Réversibilité | 112 |
| <i>1.2 Objectifs de la fonctionnalisation</i> | <i>113</i> |
| 1.2.1 Nos objectifs | 113 |
| 1.2.2 Autres exemples | 115 |
| 1.2.3 Le choix de la fluoration | 114 |
| 2 Réaction de fluoration | 115 |
| 2.1 Traitements préalables | 115 |
| 2.2 Montage expérimental | 119 |
| 3 Caractérisations spectroscopiques | 120 |
| <i>3.1 Spectroscopie de photoélectrons X</i> | <i>120</i> |
| <i>3.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge</i> | <i>122</i> |
| <i>3.3 Spectroscopie de diffusion Raman</i> | <i>122</i> |
| 3.3.1 Modes radiaux | 122 |
| 3.3.2 Bande D | 125 |
| 3.3.3 Modes tangentiels | 125 |
| 4 Caractérisations structurales | 126 |
| <i>4.1 Microscopie à transmission</i> | <i>126</i> |
| <i>4.2 Microscopie à force atomique</i> | <i>126</i> |
| 5 Réaction de défluoration | 132 |
| <i>5.1 Défluoration de fluorotubes en solution</i> | <i>132</i> |
| <i>5.2 Défluoration de fluorotubes supportés</i> | <i>134</i> |
| 6 Conclusions et perspectives | 138 |
| <i>6.1 Apports au sujet de la fluoration de SWNTs</i> | <i>138</i> |
| <i>6.2 Perspectives</i> | <i>138</i> |
| Références bibliographiques | 140 |
| | |
| Chapitre 4 Greffage électrochimique de nanotubes monocouches | 145 |
| 1 Introduction | 147 |
| <i>1.1 Greffage de surfaces carbonées</i> | <i>148</i> |
| <i>1.2 Greffage électrochimique de nanotubes monocouches</i> | <i>148</i> |
| 1.2.1 Utilisation d'un buckypaper comme électrode | 148 |
| 1.2.2 Greffage d'un fagot individuel | 149 |
| <i>1.3 Objectifs</i> | <i>151</i> |
| <i>1.4 Nanotubes employés</i> | <i>152</i> |
| <i>1.5 Caractérisations des échantillons greffés</i> | <i>155</i> |
| 1.5.1 Spectroscopie de diffusion Raman | 155 |
| 1.5.2 Spectroscopie de photoélectrons X | 157 |
| 2 Greffage électrochimique d'un film de nanotubes monocouches | 158 |
| <i>2.1 Choix du montage</i> | <i>158</i> |
| 2.1.1 Cellule statique avec buckypaper | 158 |
| 2.1.2 Cellule à cathode poreuse avec buckypaper | 159 |
| 2.1.3 Cellule statique avec film supporté | 161 |
| <i>2.2 Cinétique de la réaction</i> | <i>163</i> |
| <i>2.3 Détermination de la stœchiométrie des produits</i> | <i>164</i> |
| 2.3.1 Diffusion Raman | 164 |

| | |
|--|------------|
| 2.3.2 Spectroscopie de photoélectrons X | 165 |
| <i>2.4 Etude de la réactivité des nanotubes</i> | 169 |
| 2.4.1 Paramètres influant sur la réactivité | 169 |
| 2.4.2 Etude par diffusion Raman | 170 |
| 3 Conclusions et perspectives | 173 |
| <i>3.1 Le greffage électrochimique</i> | 173 |
| <i>3.2 La solubilisation</i> | 173 |
| <i>3.3 Le couplage avec d'autres groupes</i> | 174 |
| Références bibliographiques | 176 |
| | |
| Conclusion générale | 179 |
| | |
| Annexe A, Synthèse de composites MCM-41/SWNTs : partie expérimentale | 181 |
| <i>1 Essais préliminaires</i> | 181 |
| 1.1 Voie S^+I^- en milieu basique | 181 |
| 1.2 Voie $S^{0+}I^0$ en milieu acide | 182 |
| 1.3 Voie $S^{0+}I^0$ en milieu neutre | 182 |
| 1.4 Voie S^+I^- en milieu neutre | 183 |
| <i>2 Synthèses et traitements des composites MCM-41 / SWNTs</i> | 183 |
| 2.1 PM5 (MCM-41 classique) | 184 |
| 2.2 PM6 (PM5 + USHD) | 185 |
| 2.3 PM7 (PM5 + USHD + SWNTs) | 185 |
| 2.4 PM8 (PM5 + USHD + SWNTs) | 185 |
| <i>3 Coupure de nanotubes par voie chimique</i> | 186 |
| <i>4 Caractérisations</i> | 186 |
| 4.1 Analyses thermogravimétriques | 186 |
| 4.2 Microscopies électroniques | 186 |
| 4.3 Diffraction des rayons X | 187 |
| 4.4 Mesures de porosité | 187 |
| 4.5 Spectroscopie de diffusion Raman | 187 |
| | |
| Annexe B, Fluoration de nanotubes de carbone monocouches : partie expérimentale | 189 |
| <i>1 Fluoration des buckypapers</i> | 189 |
| 1.1 Nanotubes employés | 189 |
| 1.2 Recuit et formation du buckypaper | 189 |
| 1.3 Analyses thermogravimétriques | 190 |
| 1.4 Fluoration | 190 |
| <i>2 Caractérisation des fluorotubes</i> | 190 |
| 2.1 Spectroscopie de photoélectrons X | 190 |
| 2.2 Microscopie électronique à transmission | 190 |
| 2.3 Microscopie à force atomique | 191 |
| 2.4 Spectroscopie de diffusion Raman | 191 |
| <i>3 Réactions de défluoration</i> | 191 |
| 3.1 Défluoration en solution | 192 |

| | |
|--|------------|
| 3.2 Défluoruration sur une couche SERS | 192 |
| Annexe C, Greffage électrochimique de nanotubes de carbone monocouches : partie expérimentale | 193 |
| <i>1 Synthèse des sels d'aryldiazonium</i> | 193 |
| 1.1 Tétrafluoroborate de 4-carboxybenzène diazonium | 193 |
| 1.2 Tétrafluoroborate de 4-carboxyméthylbenzène diazonium | 194 |
| 1.3 Tétrafluoroborate de 4-chlorométhylbenzène diazonium | 194 |
| <i>2 Expériences de greffage</i> | 195 |
| <i>3 Caractérisations des nanotubes greffés</i> | 195 |
| 3.1 Spectroscopie de photoélectrons X | 195 |
| 3.2 Spectroscopie de diffusion Raman | 196 |
| <i>4 Modes opératoires de couplage sur les films fonctionnalisés par des 4-chlorométhylphényles</i> | 196 |
| 4.1 Réaction de couplage avec une amine tertiaire | 197 |
| 4.2 Réaction de couplage avec une diamine | 197 |
| Annexe D, Sonochimie : utilisation des ultrasons en chimie | 199 |
| <i>1 Ultrasons de puissance : introduction</i> | 199 |
| <i>2 Sonochimie : quelques généralités</i> | 200 |
| 2.1 Le phénomène d'atténuation | 200 |
| 2.2 Nucléation | 200 |
| 2.3 Pression nécessaire pour créer une bulle de cavitation | 201 |
| <i>3 Facteurs affectant la cavitation</i> | 202 |
| 3.1 Généralités | 202 |
| 3.2 Cas d'un champ sonore sinusoïdal | 203 |
| <i>4 Instrumentation</i> | 204 |
| 4.1 Le bain à ultrasons | 204 |
| 4.2 La sonde à ultrasons | 205 |
| Annexe E, Tensioactifs | 209 |
| Annexe F, Microscopie à force atomique | 211 |
| <i>1 Introduction</i> | 211 |
| <i>2 Instrumentation</i> | 212 |
| 2.1 Le levier | 213 |
| 2.2 La pointe | 213 |
| 2.3 La tête optique | 214 |
| 2.4 La céramique piézoélectrique | 214 |
| <i>3 Le mode contact</i> | 215 |
| 3.1 Le mode à déflexion constante | 216 |
| 3.2 Le mode à hauteur constante | 216 |
| 3.3 Les courbes de force | 216 |
| <i>4 Le mode vibrant</i> | 218 |
| 4.1 Introduction et fonctionnement | 218 |
| 4.2 Informations originales accessibles par le mode vibrant | 218 |
| 4.3 Comparaisons : mode contact / mode vibrant | 219 |
| <i>5 Perturbations de l'information recueillie</i> | 220 |

| | |
|---|------------|
| 5.1 Perturbations induites par la pointe | 220 |
| 5.2 Perturbations induites par la céramique piézoélectrique | 221 |
| 5.3 Perturbations induites par les photodiodes | 221 |
| Annexe G, Caractérisation de la porosité par adsorption de gaz | 223 |
| <i>1 Adsorption de gaz</i> | 223 |
| 1.1 Généralités sur l'adsorption de gaz | 223 |
| 1.2 Physisorption et chimisorption | 226 |
| 1.3 Chaleur d'adsorption et énergie d'activation | 228 |
| <i>2 Les isothermes d'adsorption</i> | 229 |
| 2.1 Forme de l'isotherme | 229 |
| 2.2 L'adsorption en monocouche | 230 |
| 2.3 L'adsorption en multicouches | 231 |
| <i>3 Mesures de surface par adsorption de gaz</i> | 235 |
| 3.1 La méthode B.E.T. | 235 |
| 3.2 La méthode Harkins-Jura | 236 |
| 3.3 La méthode de la « courbe-t » | 237 |
| 3.4 Mesure de la quantité de gaz adsorbé | 238 |
| <i>4 Porosité</i> | 239 |
| 4.1 Porosité totale | 239 |
| 4.2 Forme géométrique | 239 |
| 4.3 Rayon moyen des pores | 239 |
| 4.4 Distribution des dimensions des pores | 240 |
| <i>5 Analyse porale par adsorption</i> | 240 |
| 5.1 Hystérèse des isothermes d'adsorption / désorption | 240 |
| 5.2 Volume poreux total et rayon moyen des pores | 242 |
| 5.3 La méthode B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda) | 242 |
| 5.4 La méthode MP (Micro Pore Analysis) | 244 |
| Annexe H, Spectroscopie de diffusion Raman | 247 |
| <i>1 Traitement classique</i> | 247 |
| <i>2 Traitement quantique</i> | 249 |
| 2.1 Les trois processus de diffusion | 249 |
| 2.2 Les règles de sélection | 250 |
| <i>3 Utilisation de la diffusion Raman en spectroscopie</i> | 251 |
| <i>4 Les effets de résonance</i> | 252 |

Introduction générale

Avec des propriétés électroniques et mécaniques exceptionnelles, les nanotubes de carbone monocouches constituent une nouvelle forme allotropique du carbone tout à fait passionnante. Parmi leurs propriétés intéressantes, on peut citer **les propriétés de forme**. En effet, plusieurs éléments sont remarquables dans la morphologie des nanotubes :

- Un nanotube de carbone monocouche constitue une macromolécule hautement anisotrope : avec un diamètre de l'ordre du nm et une longueur de l'ordre du μm , le rapport d'anisotropie est typiquement de plusieurs milliers.
- Certains types de nanotubes, du fait d'une structure hélicoïdale, sont des molécules chirales.
- Les nanotubes possèdent en leur centre un canal lisse, droit et unidimensionnel, que l'on peut voir comme un réservoir nanométrique.

De nombreuses publications traitant de l'une ou plusieurs de ces propriétés existent à ce jour, tel que par exemple, la synthèse de nanofils encapsulés ou le stockage de gaz. On peut noter toutefois une lacune : très peu de travaux exploitent la chiralité des nanotubes.

L'objectif qui a donc motivé notre étude a été d'exploiter les nanotubes comme agent structurant dans la synthèse d'oxydes poreux, de manière à étudier les possibilités de **transfert de l'hélicité** d'un nanotube de carbone vers une matrice solide. Ces travaux s'intègrent dans un projet plus vaste de notre laboratoire, qui consiste à **employer de nouveaux agents structurants inorganiques** pour synthétiser des solides mésostructurés.

Chapitre 1 : Les nanotubes de carbone

| | |
|--|-----------|
| 1 Présentation générale..... | 5 |
| 1.1 <i>Les formes allotropiques du carbone</i> | 5 |
| 1.1.1 Le graphite..... | 5 |
| 1.1.2 Le diamant..... | 6 |
| 1.1.3 Les fullerènes..... | 6 |
| 1.2 <i>Historique</i> | 8 |
| 1.2.1 Du C ₆₀ aux nanotubes monocouches..... | 8 |
| 1.2.2 Nanotubes de carbone : quelques dates..... | 11 |
| 1.3 <i>Structure des nanotubes de carbone</i> | 12 |
| 1.3.1 Les nanotubes monocouches..... | 12 |
| 1.3.2 Les nanotubes multicouches..... | 15 |
| 1.3.3 Echantillons « réels » : fagots, défauts et impuretés..... | 16 |
| 1.4 <i>Méthodes de caractérisation</i> | 19 |
| 1.4.1 Microscopies..... | 19 |
| 1.4.2 Spectroscopies..... | 21 |
| 1.4.3 Autres méthodes..... | 24 |
| 2 Méthodes de synthèse..... | 25 |
| 2.1 <i>Synthèse par arc électrique</i> | 26 |
| 2.2 <i>Synthèse par ablation laser</i> | 27 |
| 2.3 <i>Synthèse par décomposition catalytique</i> | 29 |
| 2.3.1 Généralités sur la décomposition catalytique..... | 29 |
| 2.3.2 La méthode HiPco..... | 30 |
| 2.3.4 Autres méthodes de décomposition catalytique..... | 32 |
| 2.4 <i>Autres voies de synthèse</i> | 33 |
| 3 Méthodes de purification..... | 34 |
| 3.1 <i>Généralités sur la purification</i> | 34 |
| 3.2 <i>La microfiltration directe</i> | 35 |
| 3.3 <i>La microfiltration tangentielle</i> | 36 |
| 3.4 <i>La chromatographie d'exclusion stérique</i> | 38 |
| 3.5 <i>La purification des nanotubes HiPco</i> | 39 |
| 4 Propriétés et applications..... | 39 |
| 4.1 <i>Propriétés mécaniques</i> | 39 |
| 4.2 <i>Propriétés électroniques</i> | 41 |
| 4.3 <i>Propriétés thermiques</i> | 45 |
| 4.4 <i>Propriétés optiques</i> | 45 |
| 5 Propriétés de forme..... | 46 |
| 5.1 <i>Anisotropie des nanotubes et alignement</i> | 46 |
| 5.2 <i>Adsorption de gaz</i> | 50 |
| 5.3 <i>Intercalation</i> | 51 |
| 5.4 <i>Propriétés de capillarité</i> | 52 |
| 5.5 <i>Présentation du sujet</i> | 53 |
| 6 Nanotubes inorganiques..... | 55 |
| Références bibliographiques..... | 55 |

1 Présentation générale

1.1 Les formes allotropiques du carbone

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant dans le système solaire et le sixième plus abondant dans l'univers, bien qu'il ne soit que dixième au niveau de l'abondance terrestre. Il existe dans la croûte terrestre à la teneur moyenne de 180 ppm, ¹ la plupart du temps sous forme de composés, et dans l'atmosphère, sous forme de CO₂, CO et de méthane. ² Il y a **trois isotopes** : ¹²C (98,89 %), ¹³C (1,11 %) et des traces de ¹⁴C, lequel est formé à partir de ¹⁴N dans la haute atmosphère, du fait du bombardement de neutrons. ³ On peut distinguer trois formes allotropiques pour le carbone élémentaire : le graphite, le diamant et les fullerènes.

1.1.1 Le graphite

Le graphite est un solide noir de structure hexagonale comme représenté sur la Figure 1. Les plans, dits *plans graphènes*, sont empilés suivant un mode ABAB, avec une **distance entre plans de 3,35 Å**. Ces plans n'interagissent entre eux que par des forces van der Waals attractives. Comme ces forces sont relativement faibles, les plans graphènes peuvent glisser les uns sur les autres. A l'intérieur d'un plan la longueur de la liaison C—C est de 1,415 Å.

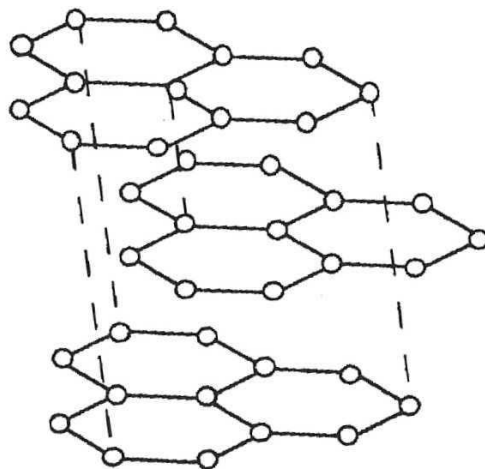


Figure 1. Structure du graphite.

Le graphite peut être disponible naturellement ou synthétisé. Le graphite synthétique est fabriqué à partir de précurseurs organiques. Le précurseur est d'abord soumis à un processus de *carbonisation*, consistant en un chauffage progressif sous atmosphère inerte jusqu'à atteindre des températures de près de 1300°C. A ce stade, il subsiste du carbone amorphe et du graphite polycristallin. Un traitement thermique à 2500°C permet ensuite une *graphitisation* de ce carbone pour donner le graphite.

Le graphite est un bon conducteur. Tous **les carbones sont hybridés sp²**, autorisant ainsi une délocalisation des électrons π et la conduction électrique au sein d'un plan. Bien qu'il n'y ait pas de gap dans sa structure de bandes (la bande de conduction recouvre la bande de valence

de 36 meV),⁴ le graphite ne conduit pas aussi bien que les métaux à cause de sa faible densité de porteurs de charges.⁵ Il s'agit donc d'un conducteur non-métallique, parfois appelé aussi *semi-métal*.

Le graphite peut également exister en symétrie rhomboédrique (empilement ABCABC). Cette forme de graphite est instable par rapport au graphite hexagonal, qu'elle peut donner après traitement thermique à 1300°C. Elle n'est jamais seule mais coexiste avec la forme hexagonale, que ce soit dans le graphite naturel ou synthétique.

1.1.2 Le diamant

Le diamant est la forme allotropique ne comportant **que des carbones sp^3** . Il consiste en des atomes liés comme indiqués sur la Figure 2. Les liaisons C—C ont pour longueur 1,514 Å. Le diamant est thermodynamiquement instable par rapport au graphite (la différence d'enthalpies libres est de 2,88 kJ.mol⁻¹), mais la transformation diamant→graphite est extrêmement lente en conditions standards. Il y a principalement trois sortes de diamant : naturel, synthétique et fabriqué par CVD.

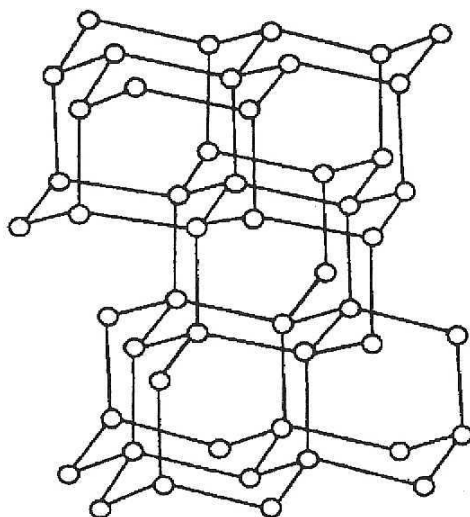


Figure 2. Structure du diamant.

Comme le graphite, le diamant possède également une autre forme cristalline métastable : il s'agit d'une forme hexagonale appelée *lonsdaléite*. Notons que le diamant est beaucoup plus dense que le graphite (3,51 contre 2,22).

Le diamant est le matériau de dureté la plus élevée et a trouvé de nombreuses applications en tant qu'abrasif haute performance. Il possède la plus haute conductivité thermique connue parmi les solides à température ambiante. C'est un excellent semi-conducteur lorsque son réseau est dopé avec de faibles quantités de lithium, bore, azote ou phosphore. Il a enfin un haut indice de réfraction et transmet la lumière depuis l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet.

1.1.3 Les fullerènes

Considérons le graphite, phase thermodynamiquement stable du carbone : chacun de ses plans graphène possède un très grand nombre, disons une infinité, d'atomes de carbone. Si l'on

réduit beaucoup ce nombre d'atomes, le nombre de liaisons pendantes sur les bords d'un plan graphène devient élevé : la structure doit alors « se refermer » sur elle-même. Si le nombre de carbones est inférieur à quelques centaines, les structures stables sont fermées : il s'agit des fullerènes, de formule brute C_{2n} . En conséquence directe du théorème d'Euler, on peut calculer que **12 pentagones sont nécessaires pour donner la courbure** permettant à la structure de se refermer sur elle-même.⁶

Avec 12 pentagones et 20 hexagones on forme le fameux C_{60} , ou *buckminsterfullerène*, du nom de *Buckminster Fuller* (architecte ayant conçu les dômes géodésiques, des structures spatiales offrant un grand volume, pour une résistance et une légèreté inégalées). Ce fullerène est représenté sur la Figure 3 avec ses deux types de liaisons C—C : celles qui sont communes à deux hexagones sont appelées *liaisons 6-6*, celles qui sont communes à un hexagone et un pentagone sont nommées *liaisons 5-6*. Du fait de la délocalisation électronique des électrons π , les carbones sont tous chimiquement équivalents : un spectre RMN ^{13}C du C_{60} en solution ne comporte qu'un seul pic.

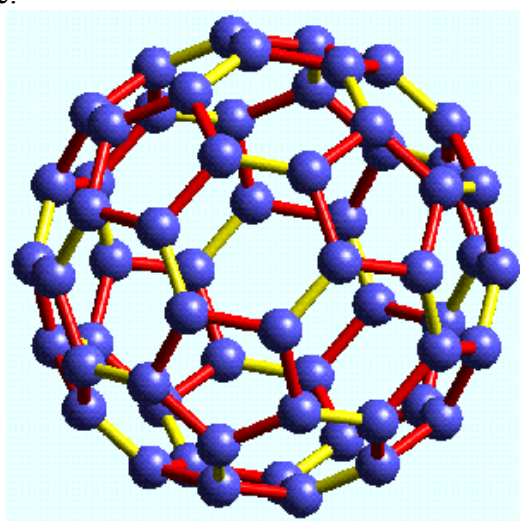


Figure 3. Structure du C_{60} . Les liaisons C—C communes à un hexagone et un pentagone sont représentées en rouge, les liaisons communes à deux hexagones sont représentées en jaune.⁷

En coupant en deux parties égales le C_{60} et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure (cf. Figure 4), on peut construire le C_{70} (25 hexagones, 12 pentagones) et le C_{80} (30 hexagones, 12 pentagones).

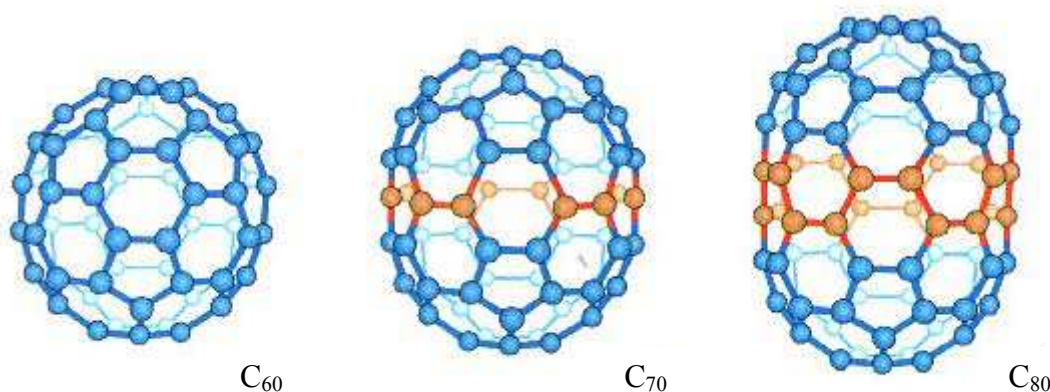


Figure 4. Du C_{60} au C_{80} : les atomes ajoutés au C_{60} pour obtenir le C_{70} et le C_{80} sont représentés en rouge.⁷

En ajoutant encore des carbones, on arrive à un fullerène allongé avec plusieurs centaines à plusieurs millions d'hexagones et 12 pentagones : on obtient un **nanotube de carbone monocouche** (cf. Figure 5). La Figure 6 récapitule les différentes formes allotropiques du carbone abordées dans ce paragraphe.

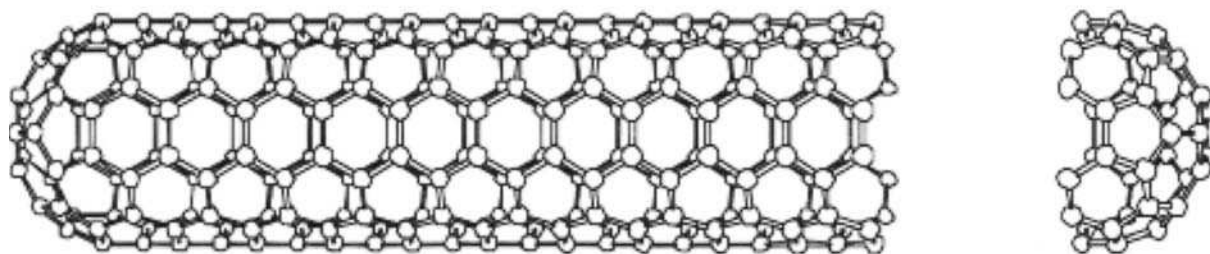


Figure 5. Nanotube de carbone monocouche.

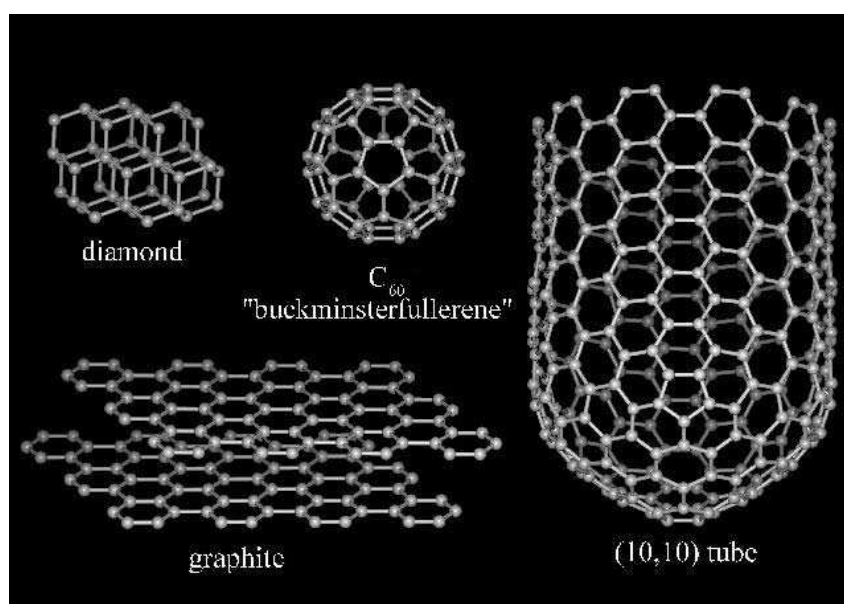


Figure 6. Récapitulation des différentes formes allotropiques du carbone abordées dans ce paragraphe.⁷

1.2 Historique

1.2.1 Du C_{60} aux nanotubes monocouches

L'histoire des fullerènes démarre avec la **découverte du C_{60}** à l'Université de Rice, publiée en **1985**,⁸ et récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1996.⁹ Le C_{60} fut à l'origine produit par **vaporisation laser d'une cible de graphite** à basse pression. Un « nuage » de vapeurs de carbone se formait au-dessus de la cible. Une injection d'hélium entraînait ces vapeurs dans une tuyère jusqu'à des vitesses supersoniques. Puis le mélange des gaz était détendu et refroidi. C'est à ce moment que les molécules de C_{60} se formaient. Elles étaient ensuite ionisées par un faisceau d'électrons et accélérées jusqu'à un spectromètre de masse. Le pic dominant, à 720 u.m.a., était la seule preuve de la présence de C_{60} . Un pic considérablement plus faible, mais distinct, était observé à 840 u.m.a. et attribué à la présence de C_{70} . Cette signature spectroscopique fut également découverte par une équipe d'Exxon

mais ils l'attribuèrent à une espèce polyène.¹⁰ Peu de temps après, des considérations théoriques confirmaient l'existence de telles molécules sphériques constituées uniquement de carbone.¹¹ En outre, le groupe de Rice réalisa une expérience de vaporisation laser sur une cible de carbone dopée au La.¹² Un fort pic apparaissait dans le spectre à 859 u.m.a., attribué à **un atome de La encapsulé dans une cage de C₆₀**. Cela apportait une preuve supplémentaire de la nature sphérique du C₆₀ et constituait le premier exemple de fullerène rempli.

En 1990 fut mise au point une méthode de synthèse de C₆₀ en grosses quantités : il s'agissait d'une **méthode d'arc électrique** entre deux électrodes de carbone sous atmosphère inerte (100 torr). Le C₆₀ et le C₇₀ produits étaient isolés du carbone amorphe par sublimation.¹³ Avec l'essor des méthodes de synthèse et de purification (chromatographie en phase liquide), il fut possible d'obtenir des données cristallographiques et spectroscopiques précises sur le C₆₀. Bien qu'aucune application commerciale n'ait émergé des recherches sur le C₆₀ et ses dérivés, il possède quelques propriétés intéressantes qui peuvent être potentiellement utiles. En 1991, un solide cristallin à base de **C₆₀ dopé**, le K₃C₆₀, se révéla supraconducteur en dessous de 18 K.¹⁴ Le C₆₀ se révéla également subir une transition de phase vers le diamant à des pressions bien plus basses que le graphite.¹⁵

Les **nanotubes de carbone furent découverts en 1991** par un microscopiste japonais de NEC, Sumio Iijima, dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique.¹⁶ Des nanotubes multicouches (c'est-à-dire regroupant plusieurs parois cylindriques concentriques, cf. Figure 7) furent alors observés par microscopie à transmission. L'année suivante, Thomas Ebbesen, un collègue d'Iijima chez NEC, mettait au point une méthode de synthèse de nanotubes multicouches en grandes quantités.¹⁷ Il s'agissait également d'un réacteur à arc électrique, mais à des pressions en He plus élevées (500 torr) que celles employées pour la synthèse du C₆₀. La suie récoltée contenait un mélange de nanotubes de différents diamètres, longueurs et nombre de couches.

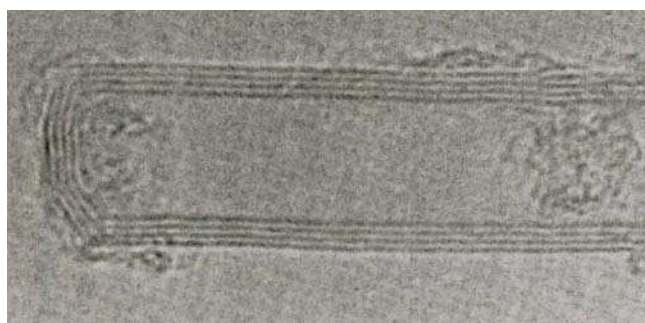


Figure 7. Image MET de l'extrémité d'un nanotube multicouche.⁶

En **1993, les nanotubes de carbone monocouches** (cf. Figure 8) furent découverts indépendamment par Iijima chez NEC¹⁸ et Bethune et coll. chez IBM.¹⁹ Ils étaient également synthétisés dans un réacteur à arc électrique sous atmosphère inerte (500 torr), mais le graphite était mélangé à un catalyseur métallique (Ni et Co). Lorsque le carbone gazeux se condensait, les nanoparticules de métal servaient de « germes » à partir desquelles les nanotubes pouvaient croître. Il est à noter qu'aujourd'hui encore, les mécanismes de croissance des nanotubes sont relativement méconnus et demeurent un sujet d'étude de premier plan.

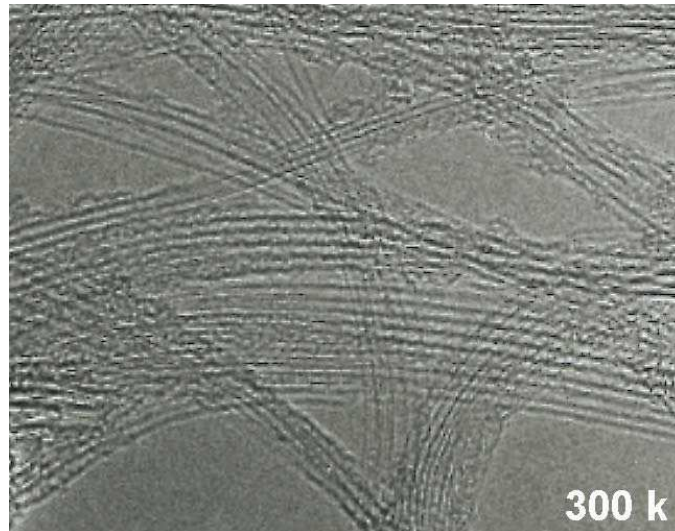


Figure 8. Image MET de faisceaux de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC, échantillon employé pour les essais de synthèse de composites MCM-41/SWNTs).

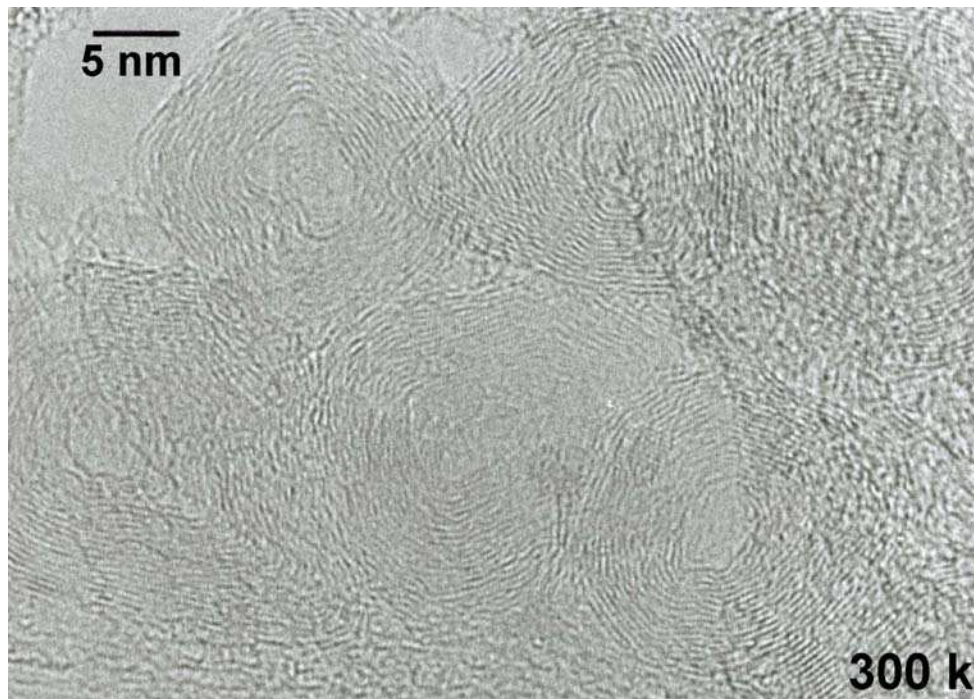


Figure 9. Coupe transversale (image MET) d'oignons de carbone observés dans un échantillon de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC, Chapitre 2).

Un type de fullerène fut découvert avant le C_{60} et demeure peu étudié à l'heure actuelle : il s'agit des **oignons de carbone** (ou *buckyonions*), constitués de plusieurs couches de graphène empilées les unes sur les autres en une structure fermée (cf. Figure 9). L'intérêt porté aux oignons, découverts dès 1980 par Iijima,²⁰ se développa en 1992²¹ lorsque D. Ugarte découvrit une technique de synthèse reproductible de ces nouvelles structures de carbone.²² La technique proposée par Ugarte, qui reste à ce jour la plus connue, consiste à irradier dans un MET des nanostructures de carbone qui se transforment progressivement en des objets nanométriques généralement décrits comme des arrangements de sphères de carbone concentriques séparées d'une distance de 3,4 Å. Les études portant sur leurs propriétés physiques sont assez peu nombreuses car les différents modes de synthèse (techniques de

recuit, de dépôt CVD, implantation ionique) ne peuvent encore en produire que de très faibles quantités.

1.2.2 Nanotubes de carbone : quelques dates

On peut jalonner la courte, mais déjà foisonnante, histoire des nanotubes de quelques publications, dont le choix bien entendu dépend du point de vue de chacun. Il s'agit ici des publications retenues par David Tománek sur sa page personnelle,²³ auxquelles j'ai ajouté le *Science* du groupe de Rice en 1998 sur les *fullerene pipes* :

- 1991** Découverte des nanotubes multicouches.
Helical microtubules of graphitic carbon, S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56.
- 1992** Conductivité électrique des nanotubes multicouches.
Are fullerene tubules metallic ?, J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 631.
New one-dimensional conductors - graphitic microtubules, N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 1579.
Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀, R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 1804.
- 1993** Synthèse des nanotubes monocouches.
Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, S Iijima, T Ichihashi, *Nature*, **1993**, 363, 603.
Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, D S Bethune, C H Kiang, M S DeVries, G Gorman, R Savoy, R Beyers, *Nature*, **1993**, 363, 605.
- 1995** Propriétés d'émission de champ.
Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire, A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science*, **1995**, 269, 1550.
- 1996** Synthèse de fagots de nanotubes monocouches par ablation laser.
Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **1996**, 273, 483-487.
- 1997** Conduction quantique dans les nanotubes de carbone.
Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires, S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature*, **1997**, 386, 474.
- 1998** Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de films de nanotubes multicouches alignés.
Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass, Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science*, **1998**, 282, 1105-1107.
- 1998** Insertion de C₆₀ dans des nanotubes monocouches (peapods).
Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes, B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature*, **1998**, 396, 323.
- 1998** Coupage et fonctionnalisation de nanotubes.
Fullerene pipes, J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Randall Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, **1998**, 280, 1253-1256.
- 1999** Stockage de l'hydrogène dans des nanotubes monocouches.

- Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature**, C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *Science*, **1999**, 286, 1127-1129.
- 2000** Les nanotubes en tant que conducteurs thermiques idéaux.
Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 4613.
- 2000** Alignement macroscopique de nanotubes monocouches : synthèse de fibres de nanotubes.
Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes, B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science*, **2000**, 290, 1331-1334.
- 2001** Circuits logiques et nanotubes monocouches.
Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown, P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science*, **2001**, 292, 706.
- 2001** Supraconductivité intrinsèque de nanotubes de carbones monocouches.
M. Kociak, A. Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, 2416.

1.3 Structure des nanotubes de carbone

1.3.1 Les nanotubes monocouches

Comme son nom l'indique, un nanotube monocouche est constitué d'un seul feuillet graphène. L'acronyme **SWNT** (*Single-Walled carbon NanoTube*) est couramment employé pour les désigner. Les valeurs de diamètres de SWNTs se situent typiquement autour de 1 nm. Les longueurs quant à elles peuvent aller jusqu'à quelques μm .

Reprenons le « principe de construction » des fullerènes abordé dans le paragraphe 1.1.3. : on prend un feuillet graphène fini et on le replie de manière à former un tube, comme schématisé sur la Figure 10. Le feuillet graphène possède deux types de bord, nommés *armchair* et *zigzag* du fait de leur apparence. Traçons une ligne parallèlement au bord zigzag (cf. Figure 10), replions le feuillet graphène en un rouleau et raccordons ses deux bords armchair de manière à former un tube : on obtient un **nanotube zigzag**. Les hexagones décrivent des cercles perpendiculaires à l'axe du tube.

On peut également prendre un feuillet graphène où le bord long est le bord zigzag (cf. Figure 11, on conserve notre ligne repère tracée parallèlement au bord zigzag). On replie le feuillet et on raccorde ses deux bords zigzag : on obtient alors un deuxième type de tube, un **nanotube armchair**. Les hexagones s'alignent parallèlement à l'axe du tube.

On peut enfin effectuer **une translation d'un bord du feuillet graphène par rapport à l'autre**, parallèlement à l'axe du tube (cf. Figure 12), avant de raccorder les bords pour former le tube. Un **nanotube chiral** est alors obtenu. La chiralité de cet objet vient du fait que l'on a introduit une hélicité en combinant deux opérations de symétrie : une translation le long de l'axe du tube (le glissement d'un bord du feuillet par rapport à l'autre) combinée à une rotation autour de ce même axe (le raccordement des deux bords). Les hexagones s'enroulent donc autour de l'axe du nanotube de manière hélicoïdale.

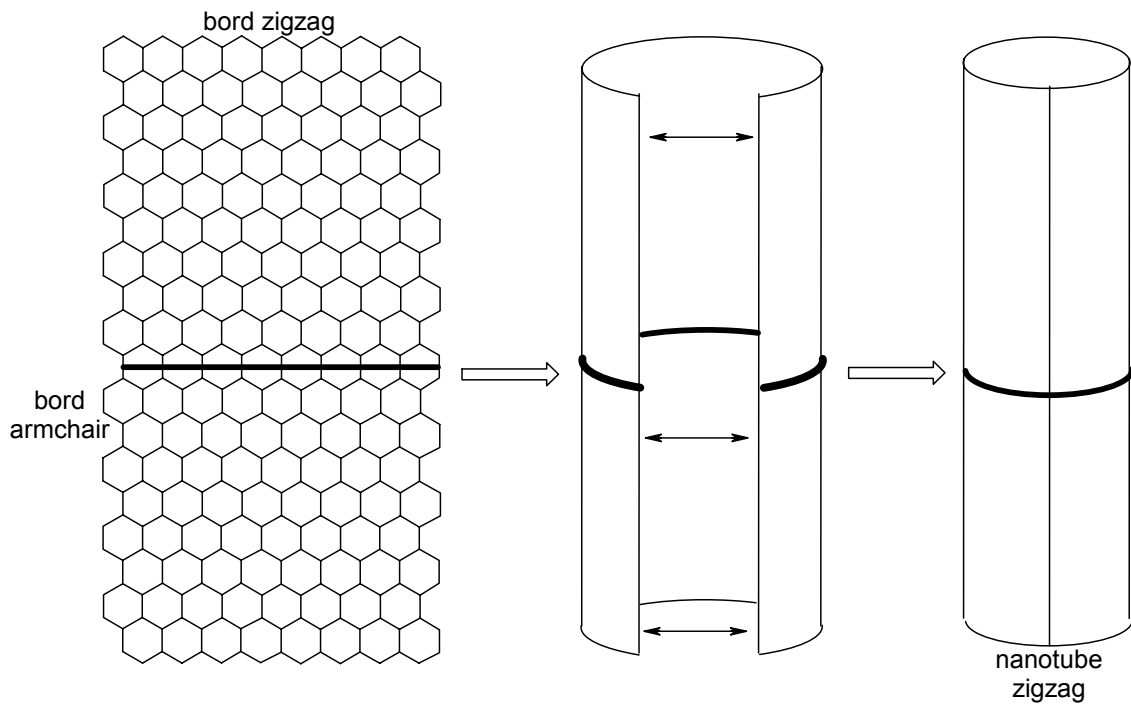


Figure 10. Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube zigzag.

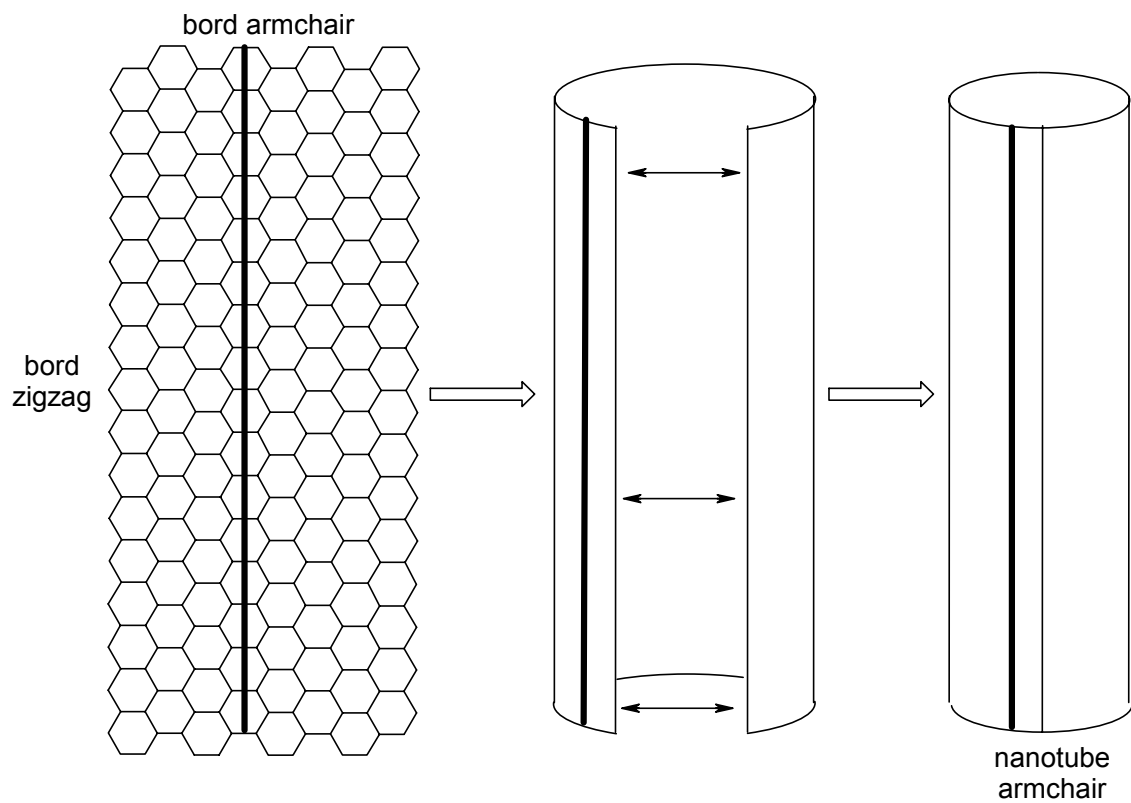


Figure 11. Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube armchair.

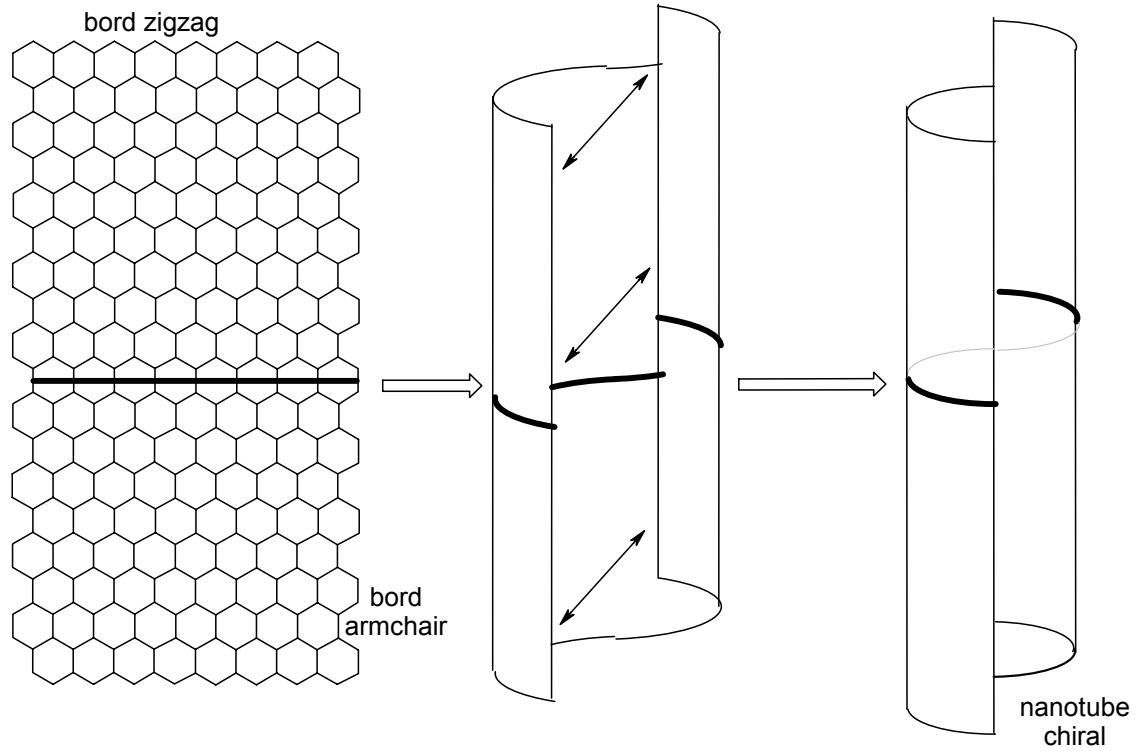


Figure 12. Repliement d'un feuillet graphène, translation d'un bord parallèlement à l'axe du nanotube, puis raccordement de manière à former un nanotube chiral. Cette chiralité provient de son caractère hélicoïdal.

Ces différents type de symétrie (*armchair*, *zigzag*, *chiral*) sont caractérisés par l'emploi de deux indices (n,m) , dits **indices de chiralité**. Pour cela, on définit une base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) dans le plan graphène. Prenons un point quelconque O sur la surface du nanotube et faisons le tour du tube dans un plan perpendiculaire à son axe de manière à revenir à notre point de départ (trajet $O \rightarrow M$, cf. Figure 13). Pour définir la symétrie de l'enroulement du feuillet graphène autour de l'axe, il suffit alors de décomposer le vecteur $\vec{OM} = \vec{c}_h$ dans la base précédemment définie :

$$\vec{c}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

où n et m sont des entiers. Il s'agit des indices de chiralité.

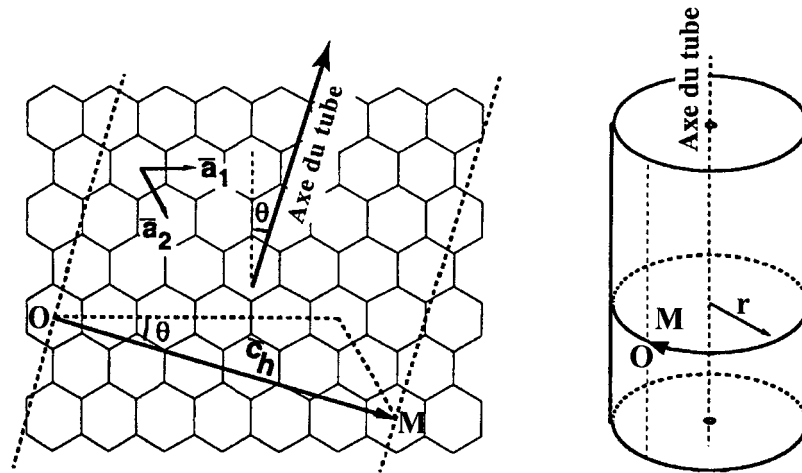


Figure 13. Représentation du vecteur \vec{c}_h définissant l'enroulement du feuillet graphitique autour de l'axe du nanotube de chiralité (n,m) . Par construction, le vecteur $\vec{OM} = \vec{c}_h$ est perpendiculaire à l'axe du tube.

On nomme θ l'angle entre les vecteurs \vec{c}_h et \vec{a}_1 (appelé **angle de chiralité**). La symétrie d'un nanotube (n,m) peut également être caractérisée par la valeur de cet angle, comprise entre 0 et 30° :

- $\theta = 0^\circ$: $n = 0$ ou $m = 0 \Rightarrow$ nanotube de configuration *zigzag*
- $\theta = 30^\circ$: $n = m \Rightarrow$ nanotube de configuration *armchair*
- $0 < \theta < 30^\circ$: nanotube chiral

Récapitulons ces données concernant les différents types de symétrie de nanotubes monocouches (a_{CC} est la longueur de la liaison C—C dans ces composés, ³² soit 1,42 Å) :

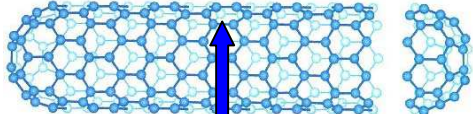
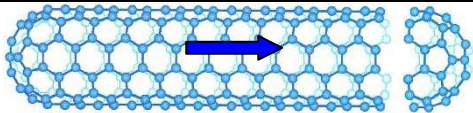
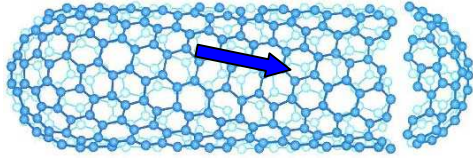
| Symétrie | Indices | Angle de chiralité | Diamètre | Exemple |
|----------|-----------------------------------|--|---|---|
| zigzag | (n,0) $n = 0$ ou $m = 0$ | $\theta = 0^\circ$ | $d = a_{CC} \frac{\sqrt{3} m}{\pi}$ |  (9,0) $\Rightarrow d = 7,0$ Å |
| armchair | (n,n) $n = m$ | $\theta = 30^\circ$ | $d = a_{CC} \frac{3n}{\pi}$ |  (5,5) $\Rightarrow d = 6,8$ Å |
| chirale | (n,m) $n \neq m$ | $0 < \theta < 30^\circ$ $\theta = \text{Arctan}\left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m}\right)$ | $d = a_{CC} \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi}$ |  (10,5) $\Rightarrow d = 10,4$ Å ; $\theta = 11^\circ$ |

Figure 14. Caractéristiques structurales d'un nanotubes de carbone monocouche en fonction de sa symétrie. $a_{CC} = 1,42$ Å.

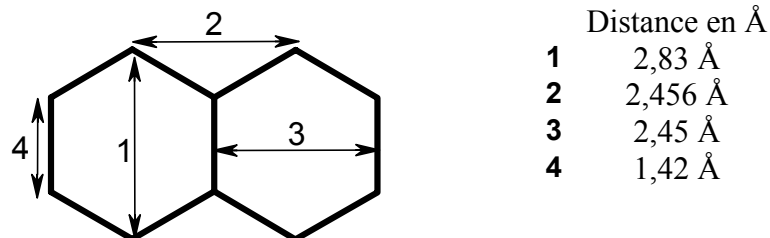


Figure 15. Quelques distances interatomiques dans les feuillets graphitiques des nanotubes. ²⁴

En ce qui concerne les extrémités, la **fermeture des tubes** est permise par l'introduction de pentagones. En effet, ceux-ci ont pour effet de courber la surface du tube vers l'intérieur (courbure sphérique positive). Comme mentionné dans le paragraphe 1.1.3 *Les fullerènes*, il faut six pentagones à chaque extrémité pour fermer complètement le nanotube. Les nanotubes peuvent être fermés par des extrémités coniques, polygonales ou même sphérique. Dans ce dernier cas, à titre d'exemple citons le nanotube (5, 5) qui peut être clos par un demi- C_{60} , ou encore le (9, 0) qui peut être fermé par un demi- C_{70} .

1.3.2 Les nanotubes multicouches

Les nanotubes multicouches (ou **MWNT**, *Multi Walled carbon NanoTube*) sont constitués de plusieurs tubes concentriques n'ayant pas la même chiralité, créant ainsi une **structure turbostratique**. En effet, on appelle graphite turbostratique un empilement désordonné de plans graphènes. La distance entre les couches dans les MWNTs est de l'ordre de 3,4 Å, ce qui est proche de la distance inter-plans dans le graphite.

Les nanotubes multicouches ont un diamètre variant bien entendu avec le nombre de feuillets : entre 2 et 25 nm, pour une longueur allant de 20 à 80 µm.

1.3.3 Echantillons « réels » : fagots, défauts et impuretés

Du fait d'interactions van der Waals attractives entre parois, les nanotubes monocouches ont la plupart du temps tendance à s'agglomérer en faisceaux de nanotubes appelés **fagots**. Le nombre de tubes dans un fagot est généralement d'une vingtaine à une centaine de tubes.^{25,26} La distance, centre à centre, entre deux tubes est égale à deux fois le rayon, plus l'espace inter-tubes. Les fagots sont constitués de nanotubes de même diamètre, comme représenté sur la Figure 16. On observe par contre généralement une **distribution de diamètres d'un fagot à un autre**. Dans un échantillon synthétisé par ablation laser,²⁶ une valeur de ≈ 17 Å a été déterminée pour le paramètre de maille, ce qui correspond à des nanotubes de diamètres 13,6 Å et 14,1 Å, et à un espace inter-tubes de 3,2 Å.

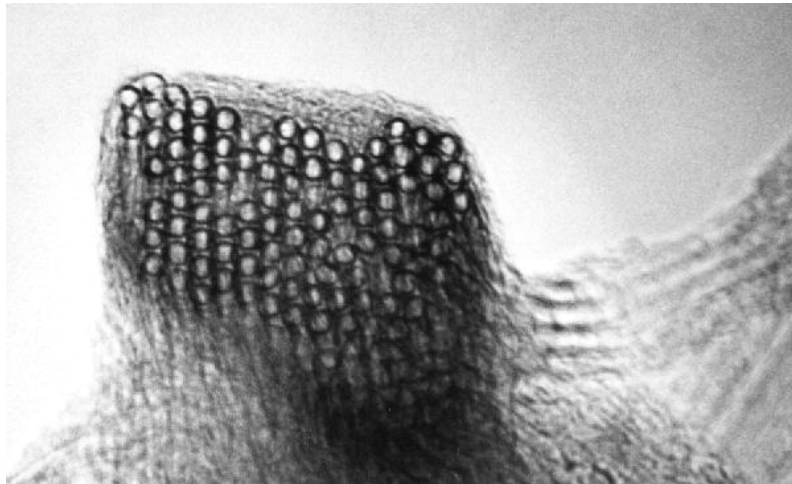


Figure 16. Image MET de fagot de nanotubes monocouches en coupe transversale.²⁶

Du fait de la présence de cycles non hexagonaux, il existe des **défauts dans le réseau graphène** constitutif d'une paroi, qu'il s'agisse d'un MWNT ou d'un SWNT. Un pentagone introduit une courbure positive tandis qu'un heptagone conduira à une courbure négative :

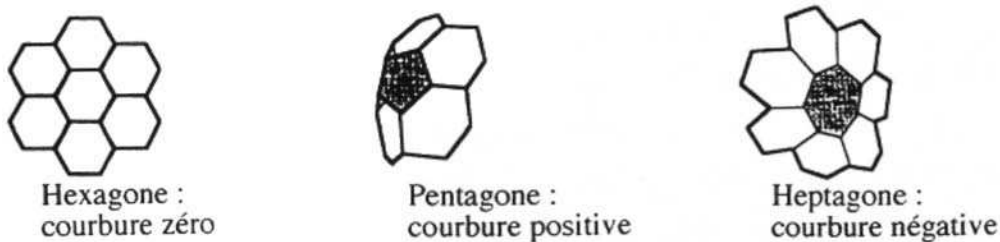


Figure 17. Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.

Sur la Figure 18 on peut voir l'influence des cycles non hexagonaux sur les feuillets de 2 nanotubes multicouches :

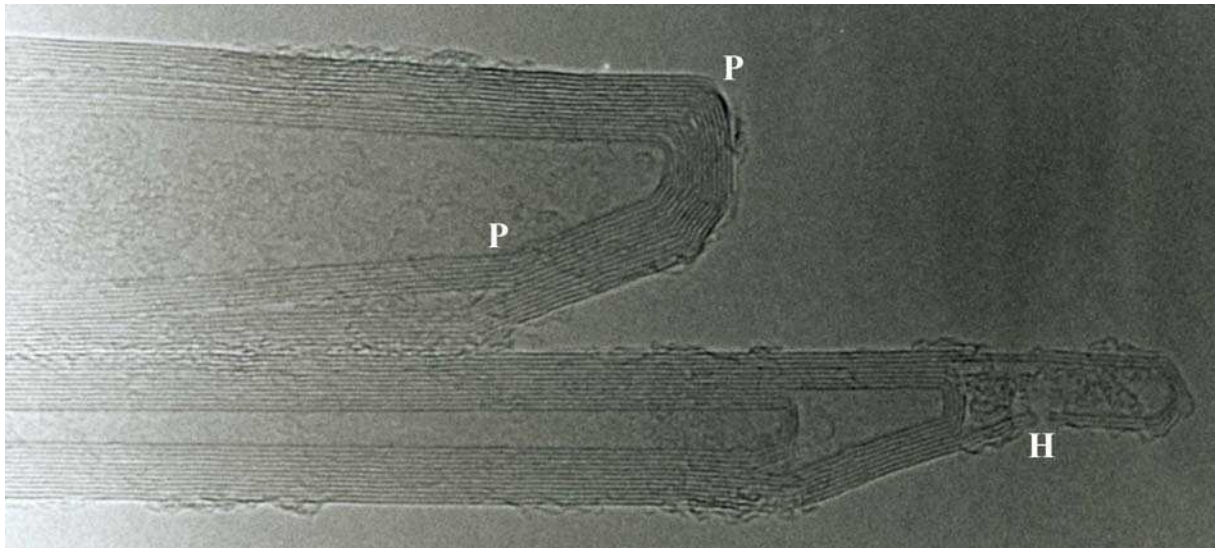


Figure 18. Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué avec des flèches quelques-uns des cycles non hexagonaux : P indique un pentagone et H un heptagone. (Image : Annick Loiseau, Jean-Michel Benoit.)

La combinaison de plusieurs de ces défauts sur un tube peut induire un grand nombre de géométries particulières. Ainsi, du fait de l'annulation de leurs courbures respectives à un niveau global mais non à un niveau local, une paire heptagone-pentagone (appelé défaut de Stone-Wales²⁷) peut provoquer une **variation de diamètre et de chiralité le long du tube** (cf. Figure 19).

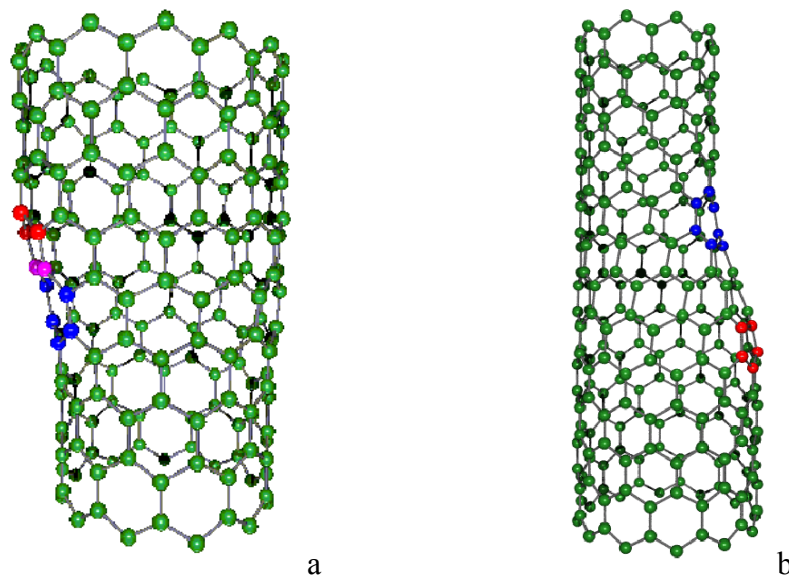


Figure 19. Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).

De telles combinaisons peuvent expliquer la forme torsadée de certains nanotubes multicouches produits par décomposition catalytique d'hydrocarbures. En introduisant ces défauts en plus grand nombre dans le réseau graphitique, il est possible d'imaginer une grande quantité de structures variées (jonctions en Y, en T, etc.).

En plus de ces défauts qu'on pourrait qualifier d'*intrinsèques*, il faut tenir compte d'**impuretés**, carbonées ou non, s'ajoutant aux nanotubes. La nature de ces impuretés dépend naturellement du mode de synthèse des nanotubes :

1. Lorsqu'un **catalyseur métallique** est employé dans la synthèse on le retrouve dans l'échantillon brut. Il est d'autant plus difficile de s'en séparer qu'il est le plus souvent sous forme de particules nanométriques (rendant difficile une séparation par filtration ou centrifugation) et **recouvert de plusieurs feuillets graphitiques** (rendant peu efficace une élimination par oxydation). La Figure 20 représente l'une de ces particules de catalyseur.

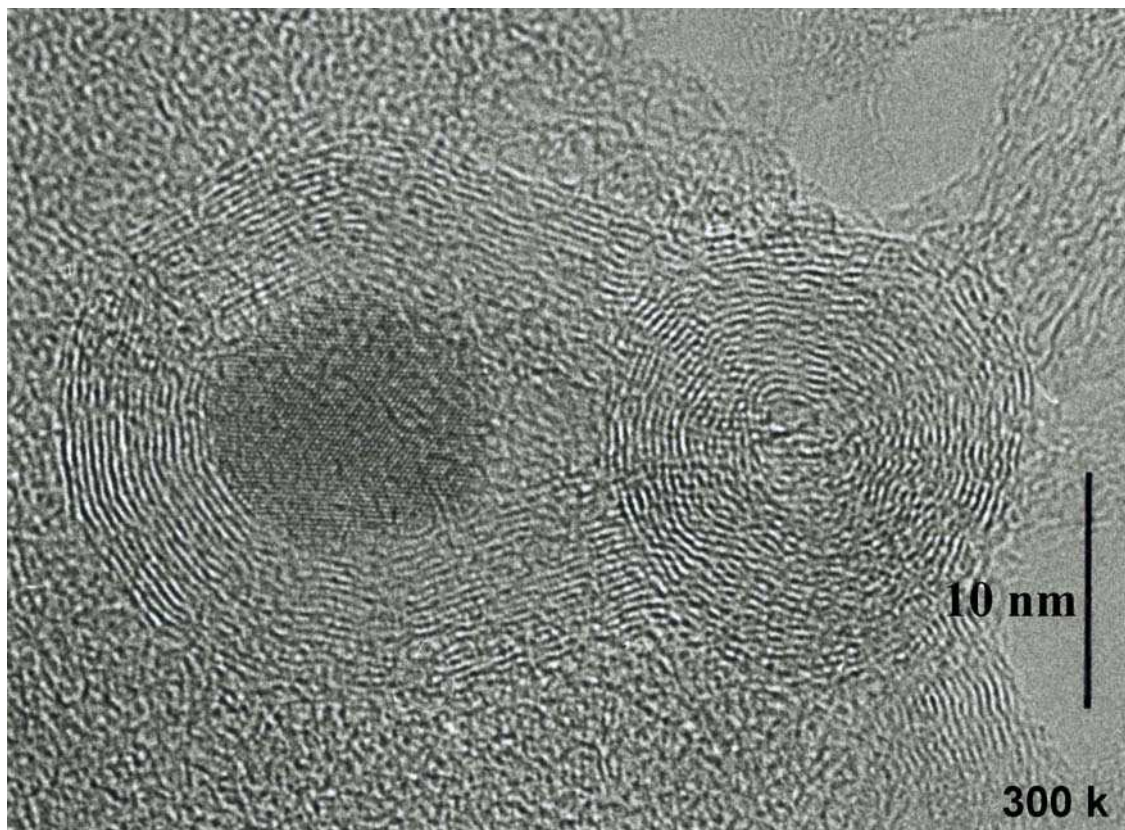


Figure 20. Image MET d'un échantillon de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC, Chapitre 2). A gauche, on peut distinguer une nanoparticule de catalyseur, avec le métal enrobé d'un vingtaine de feuillets graphitiques. A droite, on peut voir un oignon de carbone.

2. Tout le carbone présent dans un échantillon brut n'est malheureusement pas sous forme de nanotubes. On trouve des **oignons de carbone** (cf. Figure 9 et Figure 20) mais aussi des particules de **graphite** et du **carbone amorphe** plus ou moins structuré (cf. Figure 21). Des molécules carbonées de faible masse peuvent également être présentes, comme du C_{60} ou des **hydrocarbures polyaromatiques**.

Nous aborderons la question de la **nature des impuretés** en fonction de la méthode de production dans 2 *Méthodes de synthèse*, et les méthodes de purification dans le paragraphe 3 *Méthodes de purification*.

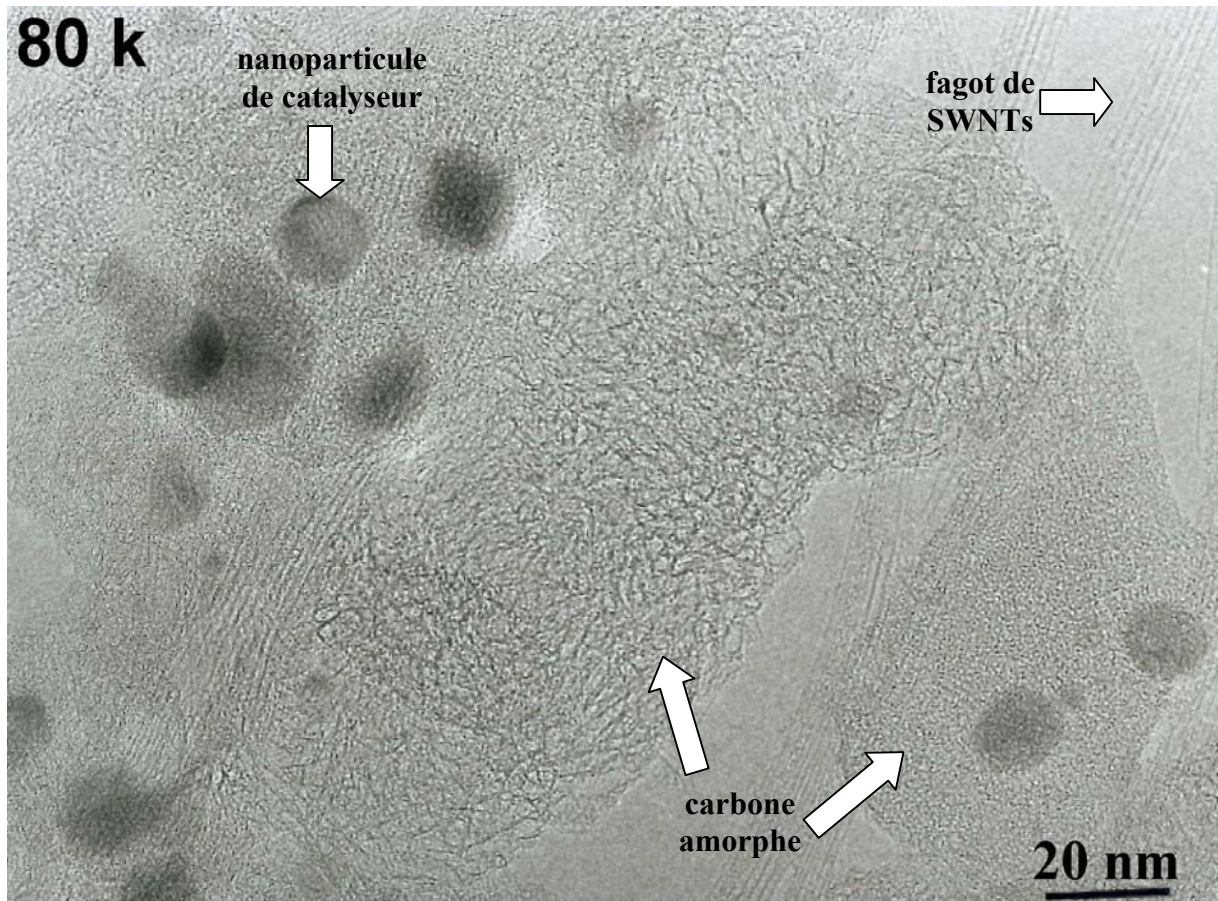


Figure 21. Image MET d'un échantillon de nanotubes (collerette brute produite par arc électrique au GDPC, Chapitre 2). On peut distinguer, en plus des SWNTs, des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe.

1.4 Méthodes de caractérisation

1.4.1 Microscopies

Les microscopies électroniques occupent une place de choix dans les techniques de caractérisation des nanotubes. La **microscopie électronique à balayage** ne permet pas d'atteindre des grossissements suffisants pour observer des SWNTs individuels : on ne peut voir que les fagots. Elle permet, par exemple d'évaluer la pureté d'un échantillon (cf. Figure 22) ou encore de déterminer dans un composite si les nanotubes sont alignés. Lorsque les nanotubes sont déposés sur un support épais, la microscopie à transmission n'est plus possible. La microscopie à balayage se révèle alors essentielle pour caractériser la densité de surface²⁸ d'un dépôt de nanotubes ou l'orientation²⁹ de ces derniers. Prenons l'exemple d'un dépôt de MWNTs réalisé par filtration :²⁹ sur la Figure 23A, les tubes sont observés après filtration, donc perpendiculaires au filtre ; sur la Figure 23B, ils ont été couchés sur le support suite à un traitement mécanique.

La **microscopie électronique à transmission** offre beaucoup plus de ressources, du fait de la large palette de grossissements (de quelques milliers à 300 000), permettant une caractérisation d'un échantillon à des échelles très variées (du micron jusqu'à l'angström). On

peut, par exemple, compter le nombre de feuillets graphitiques d'un MWNT (cf. Figure 18), observer l'état des parois de nanotubes monocouches après une purification par oxydation ou encore compter le nombre de tubes dans un fagot (cf. Figure 16). La **diffraction électronique** peut se révéler un outil puissant pour étudier la distribution de chiralités dans un fagot de SWNTs. Des études ont permis, par exemple, de déterminer qu'aucune chiralité spécifique ne domine dans les fagots de nanotubes produits par arc électrique au GDPC.³⁰

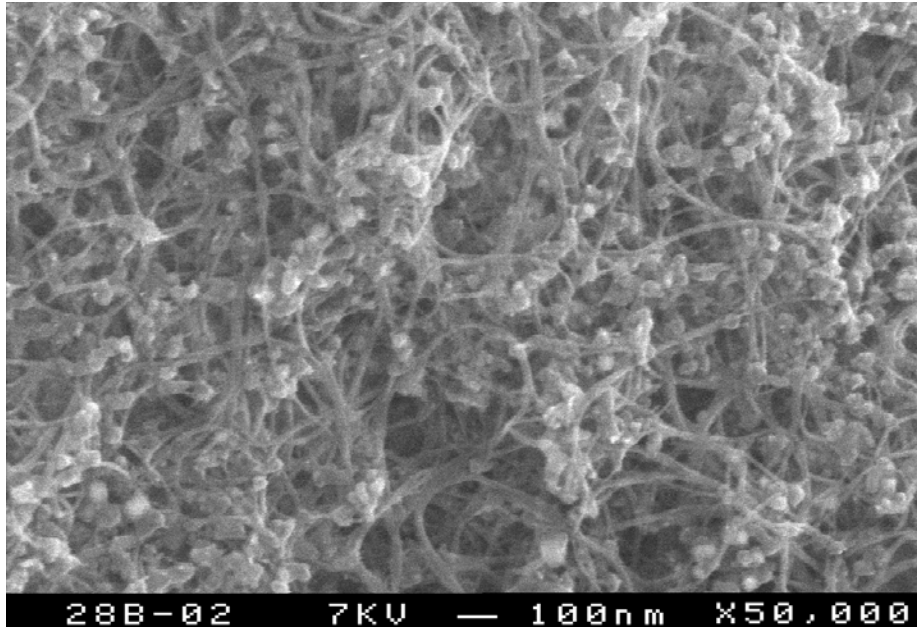


Figure 22. Image MEB d'un échantillon de nanotubes produits par arc électrique (GDPC). Chacun des tubes observés sur cette image correspond à un fagot, les « boules » quant à elles sont des nanoparticules de catalyseur.

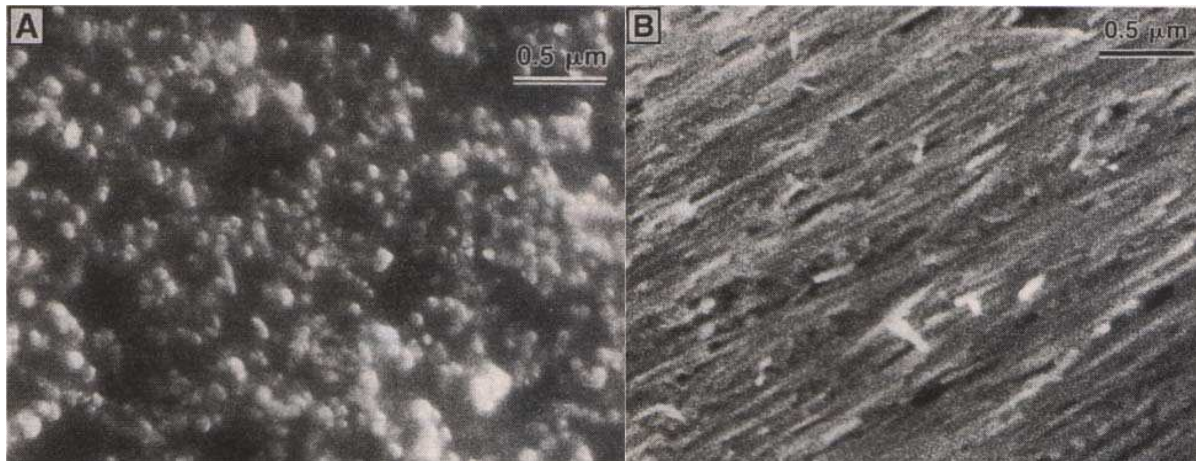


Figure 23. Images MEB de films de nanotubes multicouches alignés.²⁹ (A) Les tubes ont leurs axes perpendiculaires à la surface observée, de telle sorte que l'on aperçoit leurs pointes. (B) Après un traitement mécanique, les nanotubes sont couchés parallèlement à la surface. On peut distinguer une direction préférentielle.

La **microscopie à effet tunnel** (STM : *Scanning Tunneling Microscopy*), combinée à la spectroscopie à effet tunnel (STS : *Scanning Tunneling Spectroscopy*), ont pu fournir simultanément des informations à la fois sur la **structure atomique** (STM, cf. Figure 24) et

les propriétés électroniques (STS) de nanotubes monocouches. Il a été ainsi vérifié que les propriétés électriques d'un nanotube dépendent bien de son diamètre et de sa chiralité.^{31,32,33}

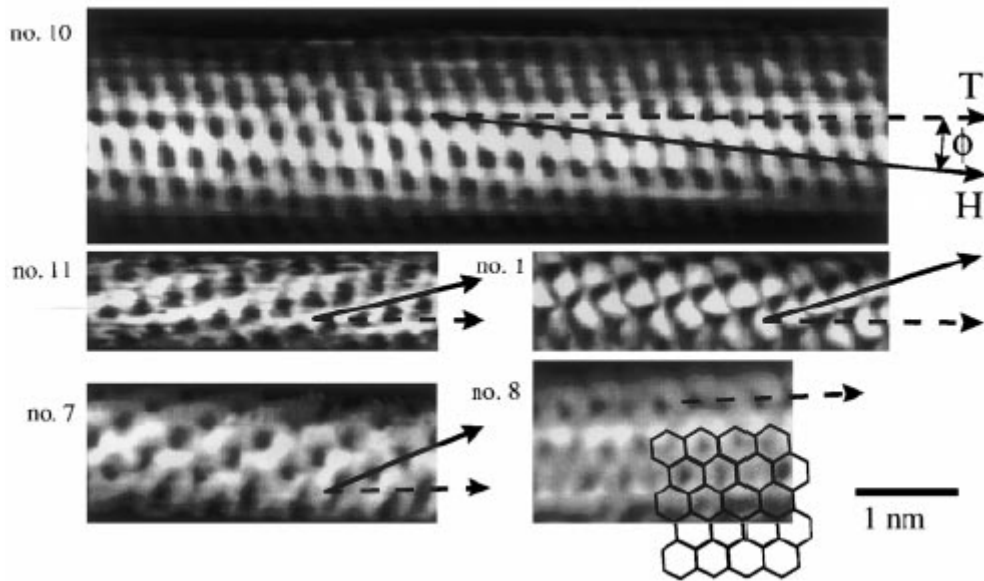


Figure 24. Images STM à résolution atomique de nanotubes monocouches individuels.³² Le réseau graphène observé en surface des nanotubes permet une identification de la chiralité. T correspond à l'axe du tube et H à la direction d'enroulement des hexagones. Les tubes 10, 11 et 1 sont chiraux, tandis que le tube 7 est zigzag et le 8 est armchair. Un réseau graphène est schématisé en surimpression de l'image STM du tube n°8, de manière à mettre en évidence sa structure armchair.

La **microscopie à force atomique** (AFM : *Atomic Force Microscopy*) apporte des **renseignements structurels** sur les nanotubes, comme la détermination de la distribution des longueurs des différentes fractions d'une chromatographie d'exclusion stérique.^{34,35} Une mesure précise des diamètres peut être réalisée, ce qui permet de déterminer si les objets imagés sont des fagots ou des nanotubes individuels. Cette dernière question est essentielle quand il s'agit de trouver les conditions optimales pour disperser, voire solubiliser, des nanotubes en milieu liquide.^{35,36,37} On peut enfin citer l'AFM comme méthode de choix pour caractériser des dépôts contrôlés de nanotubes sur des surfaces lithographiées : il s'agit alors de déposer des SWNTs à des endroits spécifiques et avec une orientation particulière.^{38,39}

1.4.2 Spectroscopies

Les modes de vibration (phonons) dans les nanotubes de carbone sont extrêmement intéressants étant donné que le spectre varie en fonction de la symétrie (n,m), du fait de changements dans la maille élémentaire.⁴⁰ Certains des modes vibrationnels des nanotubes (comme pour le graphite) peuvent être excités en **spectroscopie de diffusion Raman**. En utilisant la longueur d'onde d'excitation convenable, des nanotubes d'un diamètre spécifique peuvent être excités préférentiellement par rapport à d'autres.^{41,42} La position du mode de respiration radiale varie avec le diamètre des tubes, cela peut être utilisé pour déterminer quel diamètre est en résonance avec la fréquence du laser excitateur. Cette technique de **diffusion Raman résonante** est devenue un outil puissant pour cartographier la distribution des diamètres dans un échantillon brut issu du réacteur de synthèse,^{43,44} tâche presque impossible avec les techniques de microscopies, qui sont beaucoup plus locales.

La diffusion Raman peut aussi constituer un outil de caractérisation de la pureté d'un échantillon, du fait de la présence d'une bande caractéristique du carbone amorphe. Comme nous l'aborderons dans la suite de cet exposé, la diffusion Raman permet de **mettre en évidence le greffage covalent** de groupements divers sur les parois des SWNTs : un tel greffage s'accompagne en effet d'une diminution de l'intensité du mode radial et d'une augmentation de la bande D.^{45,46}

Dans le cas d'un échantillon de nanotubes alignés, les intensités des différentes bandes d'un spectre Raman vont varier les unes par rapport aux autres lorsqu'on fait varier la direction de polarisation de la lumière incidente.^{47,48,49} La diffusion Raman en lumière polarisée permet ainsi de prouver **l'orientation macroscopique** de nanotubes alignés.^{50,51,52}

La spectroscopie Raman résonante est largement utilisée pour étudier les nanotubes de carbone, qu'il s'agisse des MWNTs ou des SWNTs. Par contre, les résultats expérimentaux concernant la **spectroscopie infrarouge** sont très peu nombreux à cause du peu de signal disponible. Elles sont souvent réalisées en **réflexion diffuse**.^{53,54,55,56} Le signal inhérent à des groupements greffés sur la paroi d'un nanotube est plus facile à observer que les modes de vibration du squelette carboné du tube lui-même. On peut citer à ce sujet une publication de Hamon et coll. où, du fait de la relation de proportionnalité existant entre l'absorbance et la concentration, la quantité de chaînes alkyles greffées sur des SWNTs a pu être quantifiée. En la rapportant à la masse de nanotubes observés, une stœchiométrie de greffage a ainsi pu être déterminée.⁵⁷

La **spectroscopie d'absorption UV-visible** peut se révéler un outil intéressant pour mettre en évidence les modifications dans la structure électronique des nanotubes, suite à un greffage des parois⁵⁸ ou à un dopage avec un accepteur d'électrons.⁵⁹

L'énergie absorbée lors d'une transition dans l'UV-visible dépend du gap dans la densité d'états électroniques (cf. Figure 25). Or la largeur de ce gap dépend pour un SWNT du diamètre : elle varie en $1/D$. C'est pourquoi l'étude du spectre UV-visible peut aussi fournir des renseignements sur la distribution de diamètres d'un échantillon (cf. Figure 26).⁶⁰

Bahr et coll. relatent l'utilisation de la spectroscopie d'absorption UV-visible pour déterminer la solubilité de nanotubes monocouches dispersés dans différents solvants organiques.⁶¹ Il s'avère qu'une loi de Beer, reliant l'absorption à la concentration de la solution en nanotubes, a pu être établie à 500 nm.

L'étude des nanotubes monoparois en **spectroscopie de résonance magnétique** a principalement pour but d'apporter des éclaircissements sur les caractéristiques électroniques de ces matériaux. La présence d'impuretés catalytiques magnétiques dans les échantillons constitue un frein à l'emploi de ces spectroscopies. Deux possibilités s'offrent pour contourner cette difficulté :^{62,63}

1. une purification par traitement acide, suivie d'un recuit à haute température, avec pour inconvénients une oxydation partielle des parois des nanotubes, ainsi que la subsistance de traces d'impuretés magnétiques ;
2. l'emploi d'un mélange catalytique non ferromagnétique, tel que Rh/Pt.

En ce qui concerne la **RMN**, deux types de spins nucléaires ^{13}C ont été identifiés avec différents temps de relaxation spin-réseau.^{62,63} La composante de relaxation rapide, attribuée aux tubes métalliques, suit un comportement de relaxation conforme à celui attendu pour un métal. La densité d'état au niveau de Fermi augmente lorsque le diamètre du tube décroît. La composante de relaxation lente correspond à une densité d'états au niveau de Fermi significativement plus basse.

Une étude **RPE** de MWNTs purifiés a permis de relier la forme des spectres au contact entre tubes. ⁶⁴ La RPE a également été envisagée comme sonde pouvant fournir des informations sur l'environnement chimique des électrons non appariés : les spectres de SWNTs bruts, purifiés, coupés et fonctionnalisés ont été comparés. ⁶⁵

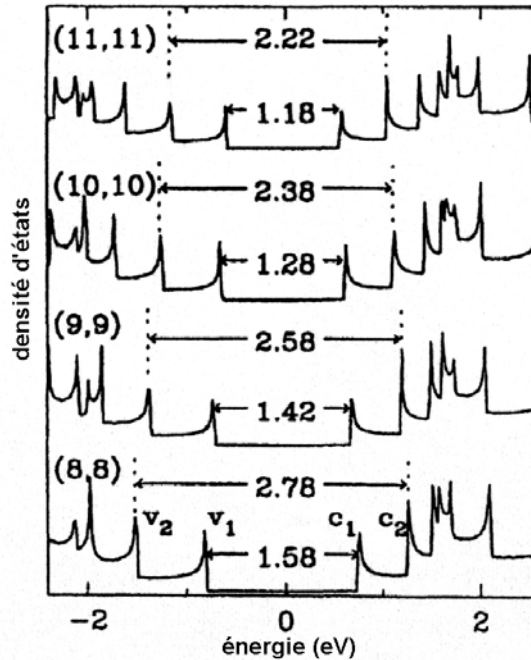


Figure 25. Densités d'états électroniques (DOS) calculées pour différents nanotubes armchair (8,8), (9,9), (10,10) et (11,11). Les transitions donnant lieu à une absorption optique ont lieu entre un pic de la DOS et son symétrique par rapport au niveau de Fermi (« pics miroirs »). Par exemple, pour un (8,8) les transitions possibles sont $v_1 \rightarrow c_1$ et $v_2 \rightarrow c_2$, comme indiqué sur le schéma. Les énergies de ces transitions sont indiquées en eV sur la figure. ¹³⁵

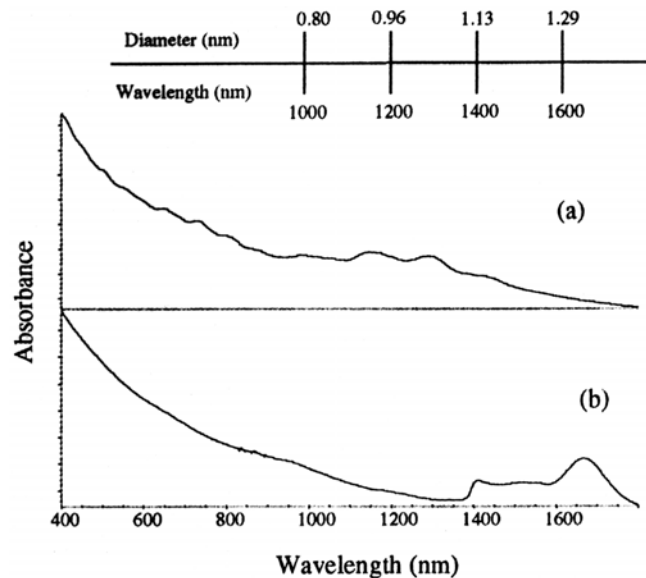


Figure 26. Spectres UV-visible-proche IR de nanotubes monocouches issus de deux méthodes de synthèse différentes : le spectre (a) correspond à des SWNTs produits par le procédé HiPco, le spectre (b) à des SWNTs produits par ablation laser. ⁶⁰ Le nombre de pics est beaucoup plus important dans le spectre (a) et ils sont davantage situés vers les faibles longueurs d'onde. Les nanotubes produits par le procédé HiPco présentent donc une distribution de diamètres plus large, ainsi que des valeurs de diamètres plus faibles.

La **spectroscopie de photoélectrons X** peut se révéler très utile pour déterminer notamment la présence ou non de liaisons covalentes entre les carbones des parois des tubes et des groupements fonctionnels. Cependant peu de données existent encore à l'heure actuelle sur ce sujet.^{66,67,68,69,70} Il existe également peu d'études en ce qui concerne la **spectroscopie d'absorption X**. Citons une étude EXAFS sur des nanotubes monocouches qui a permis de quantifier la fraction de carbones portant des fonctions oxygénées suite à un processus de purification.⁷¹

1.4.3 Autres méthodes

La **diffraction des rayons X** peut apporter des renseignements très utiles sur l'arrangement des nanotubes. Lorsqu'il s'agit de SWNTs, **l'arrangement des tubes au sein des fagots** (cf. Figure 27) donne un pic vers $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta \approx 6^\circ$) ainsi que quatre autres pics (jusque $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$) inhérents à un réseau triangulaire,^{25,26,72} dont le paramètre de maille permet de remonter au diamètre des nanotubes. La largeur de ce pic est d'autant plus importante que la distribution des diamètres des nanotubes est large. Elle sera d'autant plus faible que le nombre de tubes par fagots sera élevé. A des angles plus élevés, des pics relatifs aux impuretés apparaissent, tels que les oignons de carbone, des particules de graphite et de catalyseur. Le dopage de SWNTs par des alcalins influence le réseau cristallin des fagots, en introduisant un désordre dans ce réseau 2D et en entraînant son expansion, observée par diffraction des RX. Cette expansion dépend de la taille des cations intercalés entre les tubes, au sein des faisceaux.⁷³

L'alignement macroscopique de nanotubes peut également être étudié par diffraction des RX. Le degré d'orientation de SWNTs arrangés en fibres a pu être déterminé quantitativement.^{74,75}

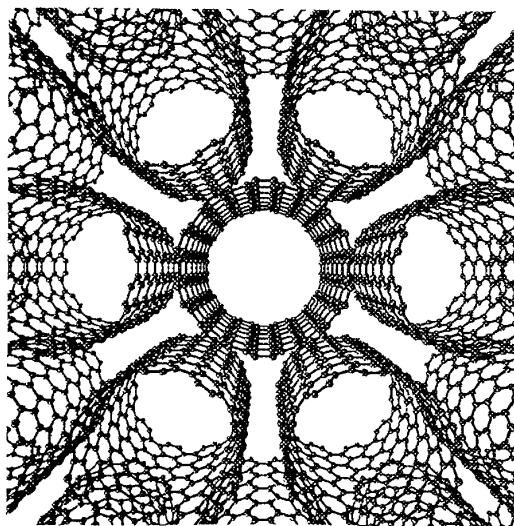


Figure 27. Représentation d'un réseau triangulaire de nanotubes armchair (10,10).

L'**analyse thermogravimétrique (ATG)** possède l'atout essentiel d'être **quantitative**, à la différence d'autres techniques telles que la diffusion Raman ou la diffraction des RX. En représentant la dérivée du signal d'ATG, nommée DTG, on obtient une série de pics que l'on peut ajuster avec une série de Lorentziennes, chacune attribuée à un composé. Dans le cas donné en exemple sur la Figure 28 :⁷⁶ le pic 1 (351°C) est associé au carbone amorphe, le pic

2 (471°C) aux nanotubes, le pic 3 (568°C) aux fullerènes et le pic 4 (635°C) aux oignons de carbone. L'aire de chaque pic est proportionnelle à la masse du composé qui lui correspond. Le pic 2 attribué aux SWNTs constitue 37.0 % de la perte de masse totale.

L'ATG peut également apporter des renseignements plus qualitatifs sur la **qualité du réseau graphène** des parois des nanotubes. La réaction d'oxydation des carbones des parois se fera à des températures d'autant plus basses que le réseau graphène comportent des défauts. En effet, **la réaction d'oxydation s'initie préférentiellement au niveau de ces défauts**. Ce phénomène peut s'illustrer très bien sur un échantillon de nanotubes purifiés à l'acide : ⁷² ces SWNTs comportent des défauts du fait du traitement acide, leur combustion démarre à $\approx 400^\circ\text{C}$. Après une phase de recuit sous vide, améliorant la cristallinité du réseau graphène, ces mêmes SWNTs voient leur combustion s'initier à $\approx 600^\circ\text{C}$.

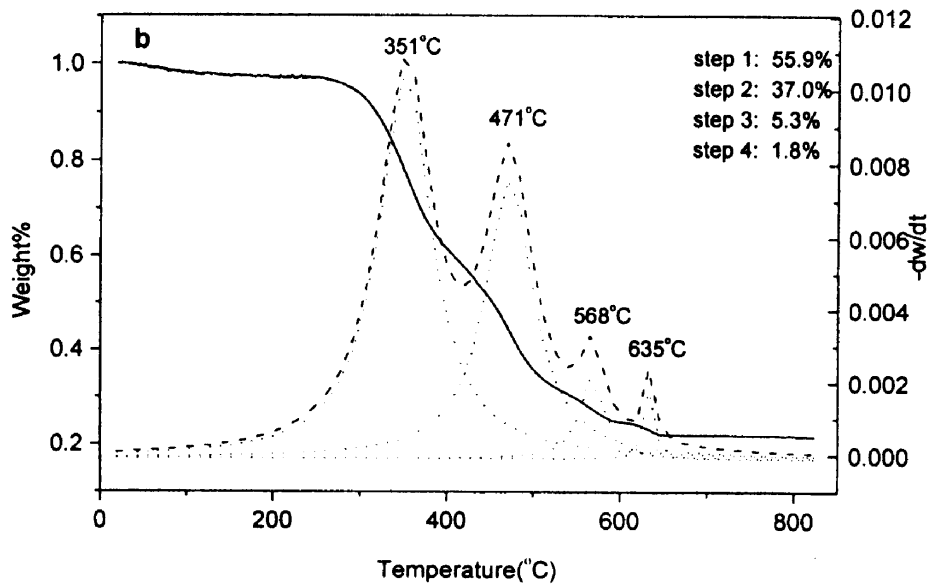


Figure 28. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon brut de nanotubes produits par arc électrique. Le signal ATG (masse w en % en fonction de la température t) est représenté en trait continu. La courbe dérivée $-dw/dt$ est représentée en pointillés longs. La décomposition de cette courbe de DTG en Lorentziennes est représentée en pointillés courts. ⁷⁶

2 Méthodes de synthèse

Les nanostructures de carbone telles que les nanotubes mono- et multicouches, les fullerènes ou encore les oignons de carbone peuvent être produits par de nombreuses méthodes. ⁷⁷ Beaucoup d'entre elles sont basées sur la **sublimation de carbone sous atmosphère inerte** telles que la synthèse par arc électrique, par voie solaire ou par ablation laser. Les **méthodes chimiques** sont aujourd'hui en pleine expansion et notamment la décomposition catalytique de précurseurs carbonés. Cette variété de méthodes semble aboutir à des systèmes très ressemblants, mais une inspection détaillée de leurs caractéristiques montre de subtiles différences, dont on ne connaît pas très bien l'origine, au niveau de la nature et la quantité des impuretés, de la distribution des longueurs et des diamètres des nanotubes, de la cristallinité des parois, etc.

Malgré cette variété de méthodes, les recherches sur les nanotubes, visant des applications à grande échelle, sont encore limitées par l'étape de production et un objectif demeure : mettre au point une technique capable de produire en masse et à faible coût des nanotubes aux

propriétés parfaitement contrôlées. Les prix à la vente, à l'heure actuelle, d'un gramme de SWNTs se situent entre 500 et 1000 €.

Parmi les méthodes de synthèse présentées ici, nous nous attarderons plus particulièrement sur la production des nanotubes monocouches utilisés lors de notre étude, à savoir :

- SWNTs produits par **arc électrique** au Groupe de Dynamique des Phases Condensées de Montpellier ;
- SWNTs commerciaux (*Tubes@Rice*, Houston) produits par **ablation laser** ;
- SWNTs commerciaux (*Carbon Nanotechnologies Incorporated*, Houston) produits par **décomposition catalytique**.

2.1 Synthèse par arc électrique

Son principe est basé sur la création d'une **décharge entre deux électrodes de graphite** sous atmosphère inerte. Les hautes températures engendrées entre ces électrodes durant le processus entraînent la sublimation du graphite. En creusant un trou dans l'anode en son centre, on peut y introduire un mélange de métaux finement divisés et de poudre de graphite. Un grand nombre de paramètres tels que la nature des catalyseurs et leurs concentrations, la pression et la nature de l'atmosphère inerte, le courant ou encore la géométrie du réacteur interviennent lors de la production.^{78,79,80,81} Nous allons décrire plus précisément la méthode de production de SWNTs utilisée au GDPC (cf. Figure 29).

Dans ce montage l'arc est généré entre deux électrodes dans un réacteur sous hélium (660 mbar).^{25,82} La cathode est un bâton de graphite (16 mm de diamètre, 40 mm de longueur), ainsi que l'anode (6 mm de diamètre, 100 mm de long). Dans cette dernière un trou (3,5 mm de diamètre, 40 mm de profondeur) est rempli d'un mélange de poudres de catalyseur et de graphite, de composition molaire 4,2 % Ni / 1 % Y / 94,8 % C. Le courant passant entre les électrodes lors des décharges est de 100 A. Une différence de potentiel de 30 V est maintenue en gardant constante la distance entre les deux électrodes (≈ 3 mm). En effet, l'anode se « consume » au cours du temps. La température moyenne du plasma créé dans la région entre les deux électrodes est de l'ordre de 4 000 K. La durée typique d'une synthèse est de 2 à 10 minutes (pour une masse totale de carbone de 2 g), à l'issue desquelles 4 types de produits, suivant leur localisation dans le réacteur, peuvent être récupérés. C'est la *collerette* (≈ 20 % de la masse totale), récupérée autour de l'anode, qui est le produit le plus riche en SWNTs. Les nanotubes ont des diamètres autour de 1,4 nm et s'organisent en fagots d'une vingtaine d'unités.

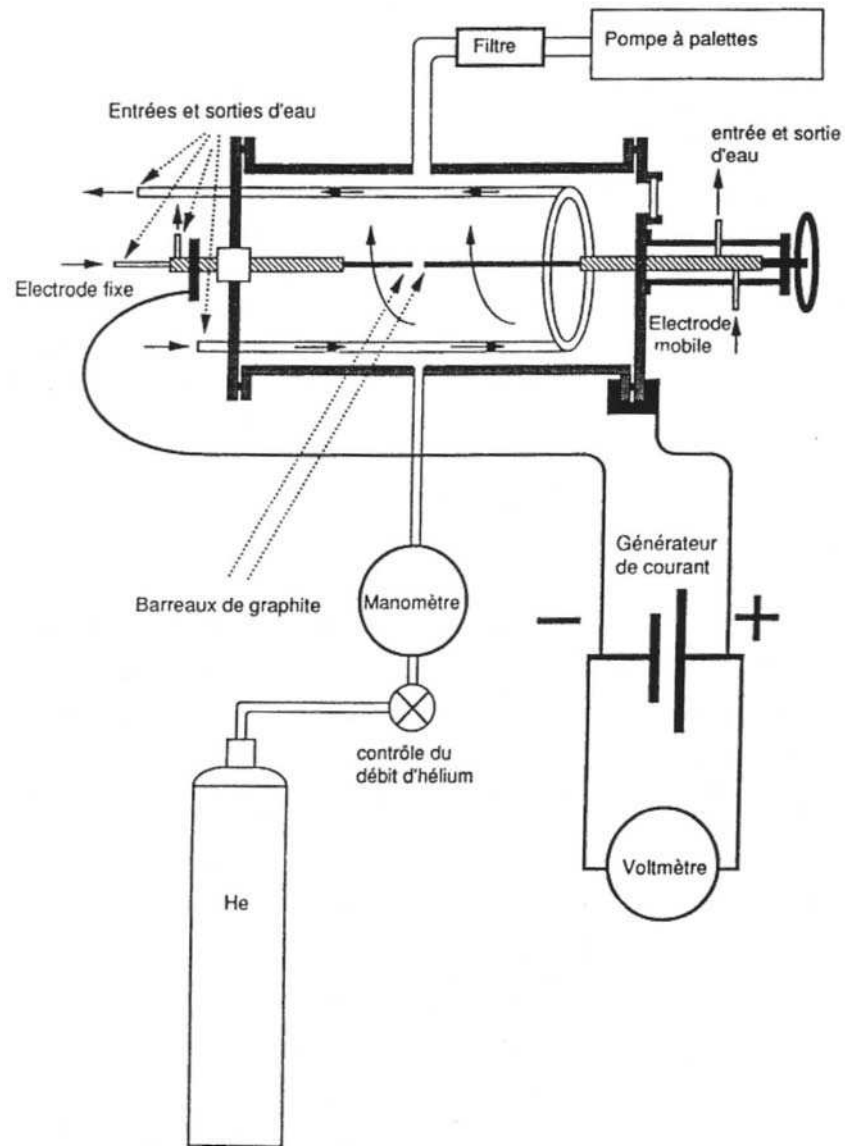


Figure 29. Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes monocouches par arc électrique.

2.2 Synthèse par ablation laser

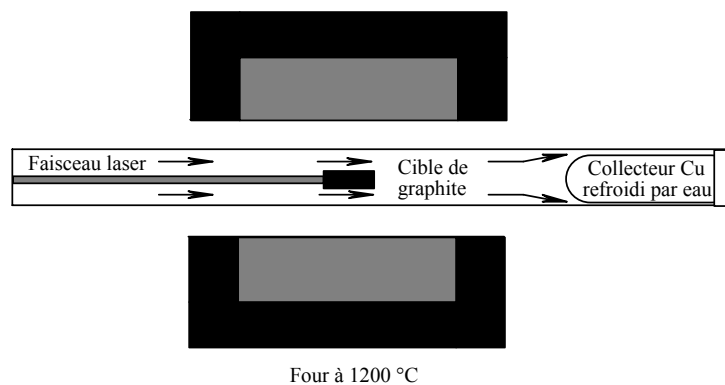


Figure 30. Schéma de principe de la méthode de synthèse par ablation laser.⁷⁷

Une seconde technique performante pour la synthèse de nanotubes monocouches est l'ablation laser. Rappelons que l'ablation laser fut historiquement la première méthode pour générer des fullerènes en phase gazeuse.⁸ La **sublimation du carbone est provoquée par un laser pulsé et focalisé** à la surface d'un disque de graphite sous un flux de gaz inerte.^{83,84,85} La cible de graphite est placée au centre d'un four permettant de contrôler la température autour de 1200°C. Les vapeurs de carbone sublimé sont entraînées jusqu'à un collecteur où elles se condensent (cf. Figure 30).

Les nanotubes commerciaux Tubes@Rice sont synthétisés par une méthode d'ablation laser qui présente la particularité d'utiliser **deux faisceaux lasers**.^{26,72,86} Les deux lasers pulsés sont synchronisés de manière à ce que l'impulsion du second laser soit absorbée par les vapeurs créées par le premier laser. Ceci minimise la formation de sous-produits en brisant les particules de taille importante arrachées à la première impulsion, ce qui augmente d'autant la quantité de carbone utilisable pour la production des nanotubes. Un tube de quartz de 4'' de diamètre interne est placé au centre d'un four à 1100°C. Il contient une cible cylindrique de graphite de 2'' de longueur et 1'' de diamètre, avec pour catalyseurs Ni/Co (composition molaire : 1 % Co / 1 % Ni / 98 % C). Cette cible tourne sur elle-même et les impulsions lasers la balayent verticalement, de manière à avoir une érosion homogène (cf. Figure 31). Deux lasers pulsés (30 Hz, 1064 nm) fournissent des impulsions de 930 mJ, séparées l'une de l'autre de 40 ns. Avec en outre un débit d'argon de 750 sccm (sous une pression de 500 Torr), le système est capable dans ces conditions de produire en 48 heures 20 g de matériau brut, contenant 40 à 50 % en volume de nanotubes monocouches. Le constructeur assure une distribution relativement étroite de diamètres autour de 1,2 nm (cf. Figure 32), avec un mélange de différentes chiralités. Les longueurs, quant à elles, sont pour la plupart comprises entre 0,2 et 2 µm.

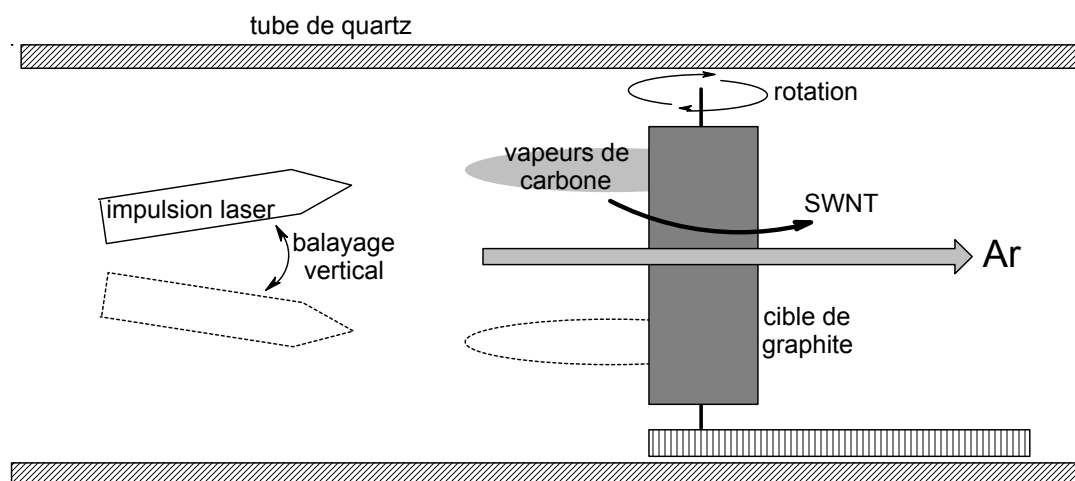


Figure 31. Schéma du montage d'ablation laser Tubes@Rice.⁷²

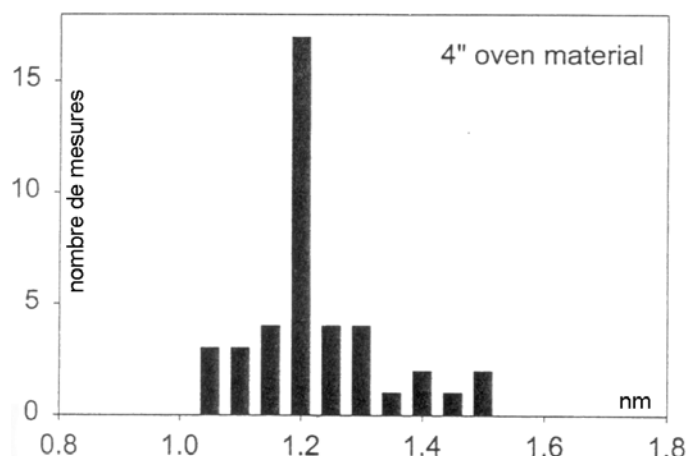


Figure 32. Distribution, déterminée par MET, de diamètres de SWNTs synthétisés par le procédé d'ablation laser Tubes@Rice.⁷²

2.3 Synthèse par décomposition catalytique

2.3.1 Généralités sur la décomposition catalytique

La méthode consiste à faire passer, dans un four sous pression atmosphérique, un flux de précurseurs carbonés gazeux sur un support solide (une céramique par exemple) contenant des particules de catalyseur. Cette méthode peut présenter deux gros avantages :

- Dans certaines méthodes, les nanotubes croissent perpendiculairement au support contenant le catalyseur, d'où l'obtention d'échantillons orientés.
- La croissance des nanotubes peut se faire suivant des motifs prédéfinis, en répartissant le catalyseur suivant un motif.

Prenons l'exemple d'une synthèse de MWNTs par décomposition catalytique d'éthylène (pendant 15 à 60 minutes) sur un support de silicium poreux à 700°C sous argon.⁸⁷ Les molécules de C_2H_4 apportent des atomes de carbone au niveau du catalyseur en diffusant à travers la porosité du silicium et des nanotubes (cf. Figure 33a). La croissance s'effectue ainsi depuis le substrat recouvert de particules de fer et perpendiculairement à ce dernier. L'objectif ici est d'utiliser les extrémités des nanotubes comme pointes émettrices d'électrons (pour fabriquer un écran par exemple). Les nanotubes doivent donc être organisés suivant un motif précis (Figure 33c), c'est pourquoi le catalyseur est réparti en utilisant un masque (cf. Figure 33b).

Une multitude d'autres protocoles ont été décrits, avec divers ensembles support/catalyseur/précurseur : silice mésoporeuse/Fe/acétylène,²⁶ silice microporeuse/Co/acétylène,⁸⁸ alumine/Mo/CO,⁸⁹ MgO/Fe-Co/méthane.⁹⁰ Dans certains cas le catalyseur peut constituer également le précurseur de carbone, comme le ferrocène⁹¹ ou encore la phtalocyanine de fer II.⁹² La décomposition catalytique est une méthode très étudiée car elle semble la plus apte à être **transposée un jour à une échelle industrielle**, et notamment les **synthèses où précurseur et catalyseur sont tous deux gazeux** : à titre d'exemple, une synthèse de MWNTs par décomposition catalytique de ferrocène et de xylène a été mise au point.⁹¹ Du fait que le substrat (du quartz) ne supporte pas de catalyseur, il ne requiert pas de traitement préalable. En outre, les conditions de température (675°C) et de

pression (1 atm) ne sont pas très exigeantes, et la vitesse de croissance ($\approx 25 \mu\text{m/h}$) est relativement élevée. Cela fait de ce processus de synthèse un candidat pour une méthode de production semi-continue à grande échelle de MWNTs.

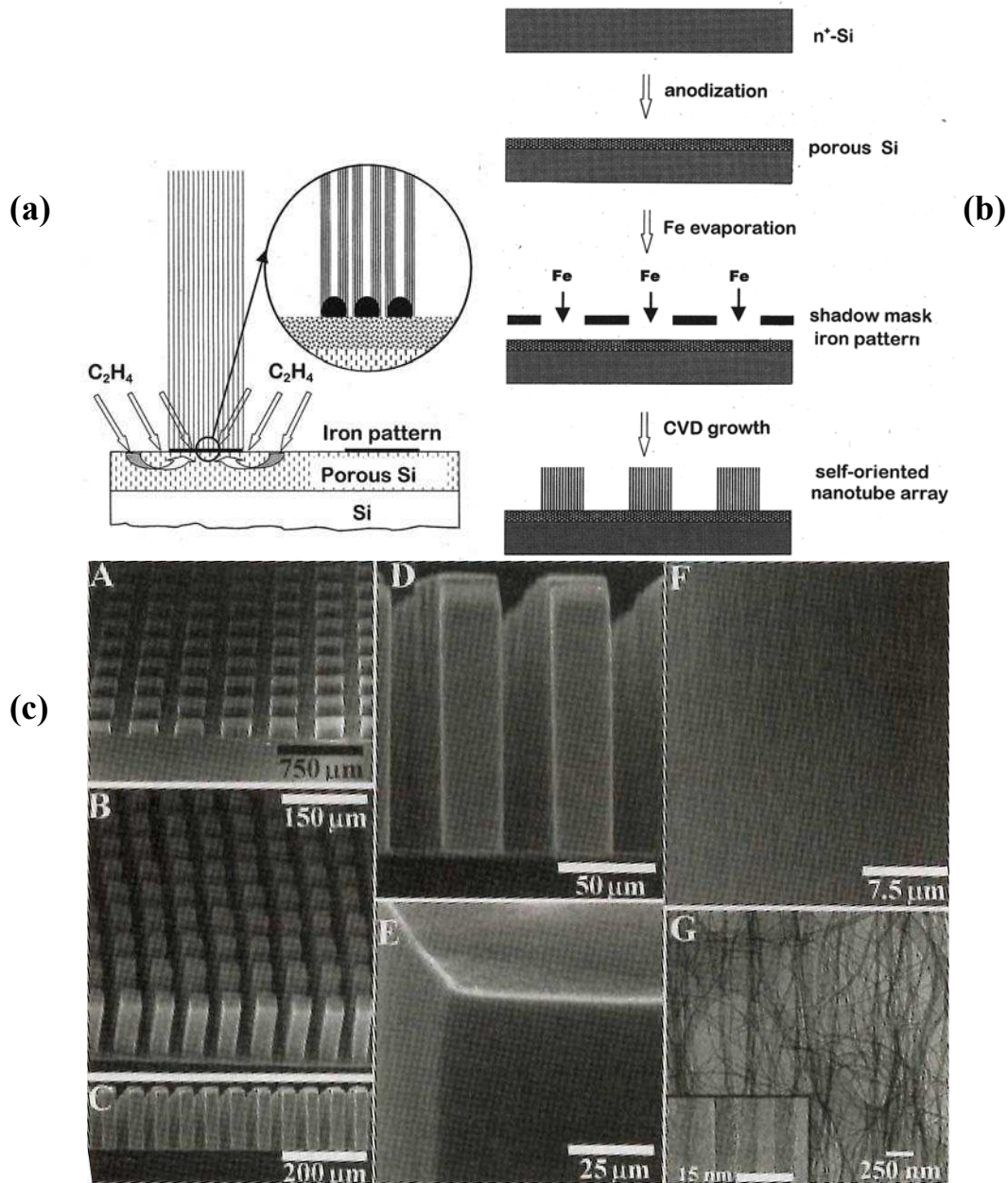


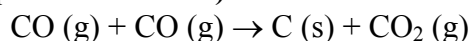
Figure 33. Exemple de synthèse de nanotubes multicouches par décomposition catalytique d'éthylène en présence de fer.⁸⁷ (a) Schématisation du processus de croissance orientée depuis les particules de catalyseur. (b) Méthode de préparation des dépôts de catalyseur suivant des motifs. Le substrat est du silicium poreux dopé. (c) Images MEB des MWNTs orientés perpendiculairement à la surface et disposés en un motif périodique.

2.3.2 La méthode HiPco

Cette méthode consiste en la décomposition catalytique de CO en présence de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Elle fait suite à de nombreuses études sur la production, en flux continu et en phase gazeuse, de fibres de carbone^{93,94} ou de nanotubes de carbone.⁹⁵ De telles méthode de synthèse peuvent

en effet produire de larges quantités de nanotubes en introduisant **en continu à la fois la source de carbone et le catalyseur**. Les particules catalytiques sont formées in situ par l'introduction d'espèces organométalliques dans le flux et leur condensation en clusters de taille appropriée.

Comme son nom l'indique, le procédé HiPco consiste en la **dismutation de CO à haute pression**.⁹⁶ Du $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est injecté dans un courant de CO à hautes température et pression (10 atm, 1200°C, cf. Figure 34). Les produits de la décomposition thermique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (des complexes intermédiaires $\text{Fe}(\text{CO})_n$, $0 \leq n \leq 4$) réagissent pour former des clusters de fer en phase gazeuse. Ces derniers agissent comme des sites de nucléation pour la croissance de nanotubes monocouches, le carbone solide étant produit par la **réaction de Boudouard (catalysée à la surface des particules de fer)** :



Cette réaction donne naissance à des dépôts noirs sur les parois du tube de quartz à l'extérieur du four. Ils consistent essentiellement en des nanotubes monocouches et des nanoparticules (3 à 5 nm) d'oxyde de fer recouvertes de feuillets graphitiques. Les SNWTs ainsi produits sont de petit diamètre (cf. Figure 35), jusque 7 Å, la taille d'un C_{60} , ce qui constitue le plus petit diamètre possible attendu (d'après Yakobson et coll.⁹⁷) pour un nanotube stable chimiquement.

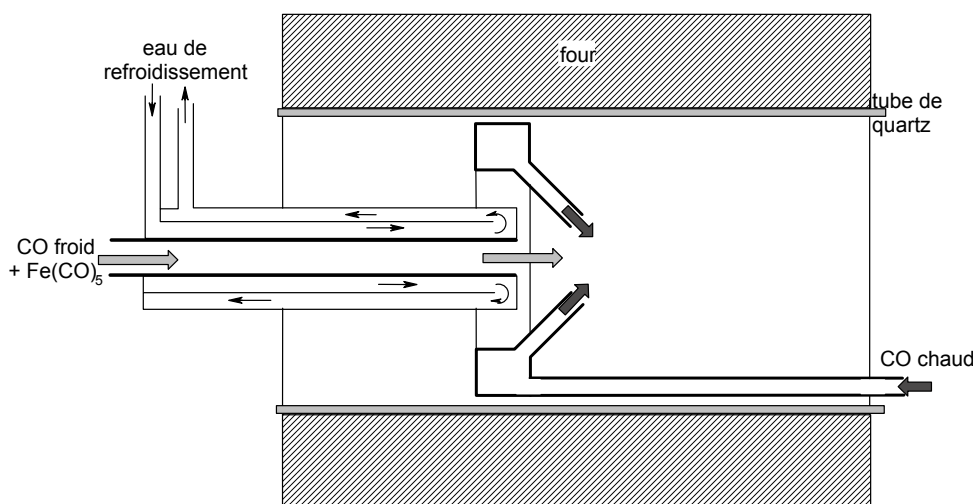


Figure 34. Coupe schématique du réacteur HiPco, montrant la tuyère d'injection refroidie à l'eau et le mélangeur de type « pommeau de douche ».⁹⁶ Le four maintient une température de 1200°C.

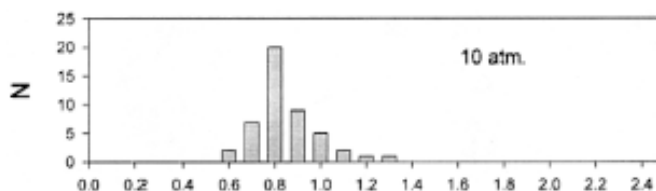


Figure 35. Distribution, déterminée par MET, de diamètres de SWNTs synthétisés par le procédé HiPco (1200°C, 10 atm).⁹⁶

Au niveau du mécanisme, les clusters de fer croissent par collision avec d'autres clusters, jusqu'à atteindre un diamètre comparable à celui d'un SWNT (0,7 à 1,4 nm), ce qui correspond à 50 à 200 atomes de fer. Le CO se dismute alors à la surface du cluster pour le recouvrir partiellement d'un « héli-fullerène », une moitié de C_{60} par exemple. Le carbone

solide continuant à se former va alors permettre la croissance du nanotube depuis la particule de fer, l'hémifullerène formant l'extrémité refermée du tube en croissance (mécanisme de Yarmulke).⁹⁸ Ce dernier a pour diamètre la taille de la particule métallique, qui croît également, **au moment de la nucléation du tube**. Tant que la particule catalytique est à peu près de la même taille que le diamètre du tube en croissance à sa surface, il est énergétiquement plus favorable pour le carbone formé de s'ajouter au nanotube que de former un feuillet autour de la particule. Cependant, lorsque la particule métallique devient plus grande (5 à 10 nm), l'énergie de contrainte d'un feuillet graphitique entourant la particule devient plus faible. Il arrive donc un moment où c'est la formation du feuillet qui est favorisée par rapport à la croissance du SWNT. Le dénombrement, dans le produit final, des tubes par rapport aux particules de fer vient confirmer ce modèle :⁹⁶ le nombre de SWNTs est approximativement égal au nombre de particules de fer.

2.3.4 Autres méthodes de décomposition catalytique

Des méthodes de **synthèse en milieu confiné** permettent d'envisager un contrôle précis des dimensions et de la forme des nanotubes préparés. On peut même envisager dans le futur de réaliser des réseaux interconnectés à 2D ou 3D de nanotubes. Un premier exemple consista en la synthèse des nanotubes de carbone de plus petit diamètre connu, autour de 4 Å. Pour cela, la tripropylamine adsorbée **dans les canaux d'une zéolithe** de géométrie hexagonale 2D, l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$, fut pyrolysée sous vide ($\approx 10^{-6}$ bar) à 800°C pendant 5 h.^{99,100} En dehors de la valeur remarquable obtenue pour le diamètre, il faut souligner :

1. **l'homogénéité en diamètre** de l'échantillon, inhérente au confinement des nanotubes dans une matrice cristalline ;
2. **l'alignement des nanotubes** : tous les SWNTs d'un même monocristal de zéolithe (environ 100 μm de section et 400 μm de longueur) ont rigoureusement la même orientation.^{50,101,102,103} Des expériences de diffraction des rayons X¹⁰⁴ ont prouvé la très bonne orientation des nanotubes dans la zéolithe ($< 1^\circ$).

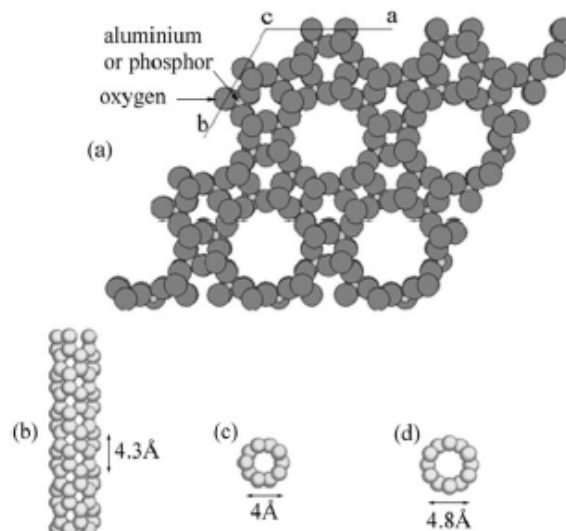


Figure 36. (a) Structure de l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$, le long de l'axe cristallographique c, mettant en évidence les canaux où sont confinés les nanotubes produits. Ces canaux ont pour diamètre interne 7,3 Å. (b) Vue d'un nanotube (5,0) perpendiculairement à son axe long. (c) Nanotube (5,0) projeté le long de son axe. (d) Nanotube (6,0) projeté le long de son axe.¹⁰⁴

Une autre technique possible consiste à produire à 300°C des nanotubes multicouches dans une **matrice d'alumine synthétisée par voie sol-gel** en présence d'acétylacétone. Le gel est ensuite imprégné avec une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, le ligand acétylacétonate permet alors « l'ancrage » du cobalt dans la matrice.¹⁰⁵ Le sol peut être mis sous forme de film (100 à 245 nm) par spin-coating, pour donner ensuite une matrice de croissance 2D pour les nanotubes (cf. Figure 37). C'est un traitement thermique sous air à 300°C qui provoque la formation des MWNTs, avec pour source de carbone les acétylacétonates, et la formation de nanoparticules de Co_3O_4 et CoAl_2O_4 .

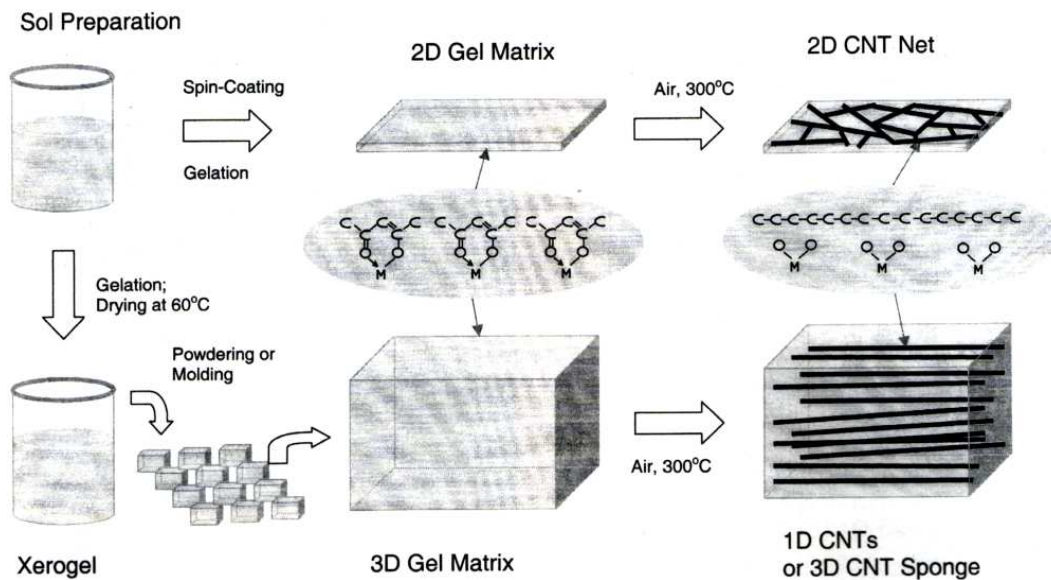


Figure 37. Schéma de synthèse de nanotubes multicouches dans une matrice préparée par voie sol-gel. Cette matrice d'alumine est dopée au cobalt : en effet, des groupes acétylacétonates sont ancrés dans le gel, formant des complexes Co-acétylacétonate (les hydrogènes ne sont pas montrés). Les nanotubes sont formés par chauffage sous air à 300°C.¹⁰⁵

2.4 Autres voies de synthèse

La **voie solaire**, comparable à l'ablation laser, consiste à concentrer le rayonnement solaire sur un creuset rempli de poudre de graphite et de catalyseur métallique, dans une enceinte en Pyrex sous atmosphère inerte. Après sublimation du carbone, les vapeurs produites sont entraînées par un flux d'hélium ou d'argon et se condensent dans une zone refroidie du réacteur. Au four solaire d'Odeillo,^{77,106} la lumière solaire est collectée par un miroir plat pour être réfléchi vers un miroir parabolique qui focalise le rayonnement directement sur la cible. Elle peut, dans de bonnes conditions, atteindre une température de 3000 K. Les diamètres des SWNTs produits sont autour de 1,3 nm.¹⁰⁷

Citons enfin 2 méthodes de production de nanotubes multicouches :

1. La **synthèse électrochimique** de MWNTs a été réalisée en faisant passer un courant dans un sel fondu (LiCl , 600°C) entre deux électrodes de graphite.¹⁰⁸
2. Une **synthèse hydrothermale** de MWNTs a été récemment décrite.¹⁰⁹ Elle recourt à un mélange eau/polyéthylène en présence de Ni, à 700-800°C et sous hautes pressions (60-100 MPa).

3 Méthodes de purification

3.1 Généralités sur la purification

La nature et la quantité des impuretés dépend de la méthode de production. On peut distinguer :

- Les **impuretés solubles** : des fullerènes (C_{60} , C_{70}), des hydrocarbures aromatiques polycycliques ;
- Les **impuretés insolubles** : du carbone amorphe, des particules de graphite, des oignons de carbone, des particules métalliques de catalyseur (recouvertes de feuillets graphitiques).

Il est très facile de se séparer des impuretés solubles, un lavage au CS_2 ¹¹⁰ ou au toluène permet d'y parvenir. La question des impuretés insolubles est naturellement plus délicate et une grande variété de méthodes de purification ont été décrites, qu'on peut classer comme suit :

- Les **méthodes chimiques** : elles reposent sur la **différence de réactivité** entre les nanotubes et les impuretés, le carbone amorphe et les espèces mal graphitisées étant plus réactives. Les réactions mises en jeu sont des **réactions d'oxydation**, avec un oxydant liquide¹¹¹ (la plupart du temps) ou gazeux.^{112,113} Elles doivent dégrader les impuretés en produits solubles ou gazeux. Elles permettent de se séparer du **carbone amorphe** et des **particules métalliques**, bien que les feuillets graphitiques entourant le métal constituent souvent un obstacle à son oxydation.
- Les **méthodes physiques** : elles reposent sur la **différence de forme** entre les nanotubes, très longs et très anisotropes, et les nanoparticules d'impuretés, bien souvent de forme approximativement sphérique. Les techniques utilisées sont principalement la **microfiltration**, tangentielle⁷² ou directe,¹¹⁴ ou la **chromatographie**, d'exclusion stérique^{34,35} ou de perméation de gel.¹¹⁵ Des séparations reposant sur la différence de densité existent également, il s'agit alors de purification par **centrifugation**.¹¹⁶ Ces méthodes physiques permettent de se séparer des **nanoparticules** (catalyseur, graphite, oignons), le carbone amorphe étant trop divisé pour pouvoir être éliminé par ces méthodes.

Quasiment tous les protocoles de purification sont une **combinaison de plusieurs types de méthodes**. Par exemple, la purification des nanotubes commerciaux Tubes@Rice⁷² consiste en un traitement à l'acide pour oxyder le carbone amorphe (méthode chimique), suivi d'une microfiltration tangentielle pour séparer les nanoparticules des SWNTs (méthode physique). Un autre exemple de purification de SWNTs⁷⁶ décrit l'oxydation du carbone amorphe sous flux d'air (350°C), suivie de l'oxydation du catalyseur dans une solution de HCl concentrée. Deux microfiltration directes (une à 1 μm Ø, l'autre à 0,2 μm), en phase aqueuse avec tensioactif, permettent enfin d'éliminer les nanoparticules.

Aucune de ces méthodes n'est sélective à 100 % et la purification reste aujourd'hui un problème tout aussi crucial que la synthèse. Les réactions d'oxydation n'attaquent pas entièrement le catalyseur et le carbone amorphe, alors même qu'elles oxydent partiellement les parois des nanotubes. Les processus de filtration sont souvent rendus difficiles par le colmatage des membranes et enfin l'efficacité des centrifugations est diminuée par l'agrégation entre les nanoparticules et les nanotubes. Nous allons dans la suite de ce paragraphe décrire brièvement quelques méthodes de purification de nanotubes monocouches.

Remarque : On distingue deux types de filtration, suivant la direction du flux de dispersion à filtrer :

- Filtration **directe** : Le flux de liquide à filtrer est perpendiculaire à la membrane, dans la même direction que le filtrat. C'est la méthode classique de filtration.
- Filtration **tangentielle** : Le flux de liquide à filtrer est tangentiel à la membrane. C'est le cas lorsque la solution filtrée est remise en circulation.

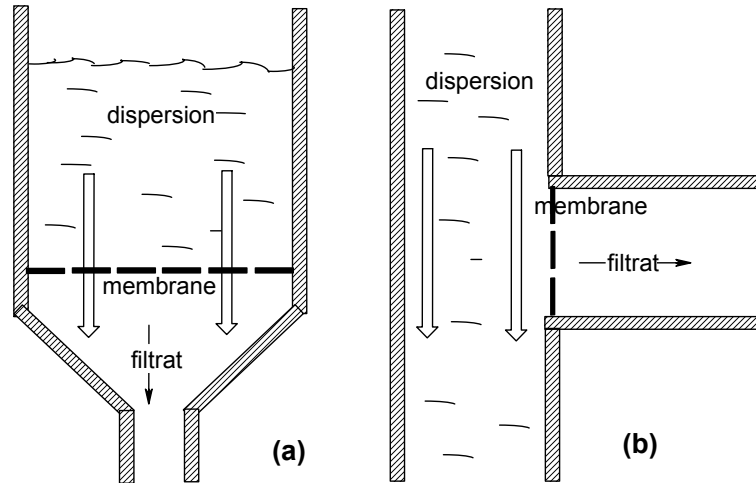


Figure 38. Schématisation des deux types de filtration : (a) directe (b) tangentielle.

3.2 La microfiltration directe

Du fait des dommages induits par une oxydation, des méthodes de purification n'y recourant pas ont rapidement été l'objet de recherches. Une méthode de purification de nanotubes monocouches produits par ablation laser,²⁶ basée essentiellement sur une microfiltration directe et ne faisant pas intervenir d'oxydation, a été décrite en 1997.¹¹⁰ Le procédé est schématisé Figure 39. Après une première étape de lavage au CS₂ éliminant les impuretés solubles, l'échantillon brut est dispersé en milieu aqueux à l'aide d'ultrasons basse densité (cf. Annexe A), en présence d'un tensioactif cationique, le BKC (cf. Annexe B). La dispersion réalisée (0,02 %w SWNTs, 0,1 %w BKC) est ensuite filtrée sous pression ($\Delta P = 2$ bar) sur une membrane à 0,3 μm (cf. Figure 40). Du fait de leur grande longueur, les fagots de nanotubes ne traversent quasiment pas la membrane, tandis que les nanoparticules (catalyseur et oignons de carbone) passent par les pores. Le filtrat contient donc principalement des nanoparticules et le solide récupéré sur la membrane est enrichi en SWNTs par rapport à l'échantillon initial. Il est ensuite resuspendu en milieu aqueux avec du BKC pour une autre étape de filtration. A l'issue de 4 filtrations, la fraction finale récupérée présente 70 %v de SWNTs (fraction estimée d'après les images MEB).

La principale entrave à ce type de filtration réside dans le **colmatage de la membrane** : des agglomérats de nanotubes, de carbone amorphe et de nanocapsules s'adsorbent sur la membrane et bouchent progressivement ses pores, la rendant ainsi rapidement inefficace. Pour ralentir ce phénomène, les auteurs ont choisi ici de poser sur la membrane un barreau aimanté qui agite la suspension à filtrer et ralentit la formation d'un dépôt à la surface du filtre (cf. Figure 40). Un autre moyen d'éviter le colmatage des pores est de **filtrer sous ultrasons haute densité**.¹¹⁷ Les ultrasons limitent l'agglomération des capsules avec les tubes et permettent un décapage de la surface de la membrane.

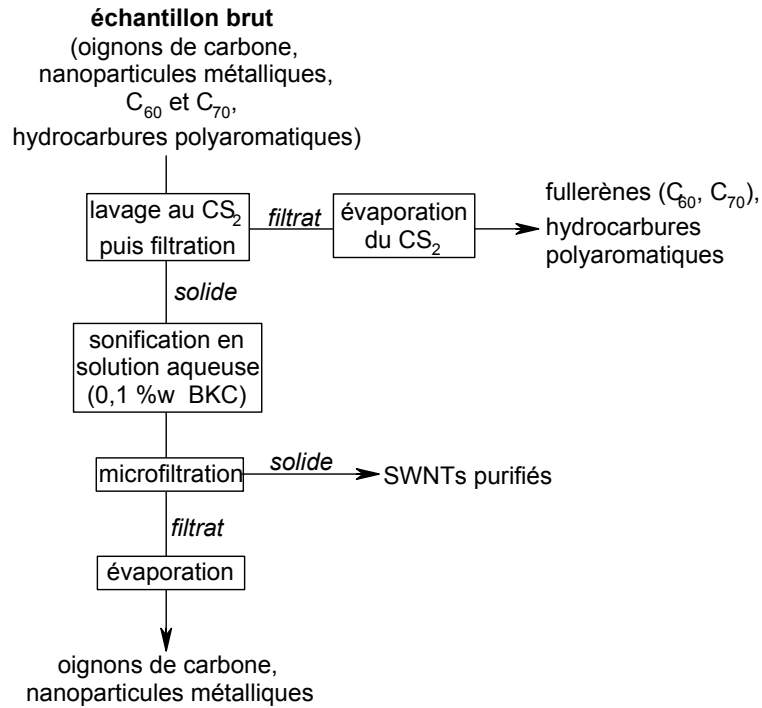


Figure 39. Schématisation de la technique de purification décrite par S. Bandow et coll.¹¹⁰

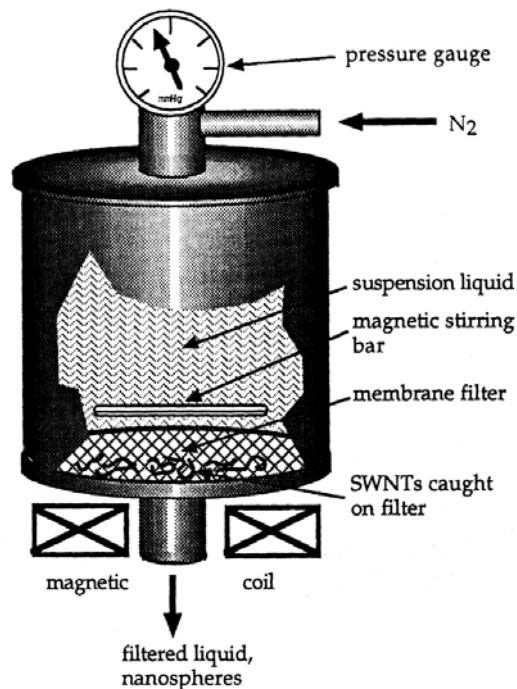


Figure 40. Schéma de la cellule de microfiltration sous pression.¹¹⁰

3.3 La microfiltration tangentielle

La méthode de filtration tangentielle (ou CFF : *cross-flow filtration*) présente deux avantages par rapport à la filtration directe :

1. L'efficacité d'une étape de filtration n'est pas totale : il faut en effectuer plusieurs pour arriver à des teneurs satisfaisantes en SWNTs. Un processus où **la solution filtrée est remise en circulation** (cf. Figure 41) après passage sur la membrane, pour subir une nouvelle filtration, sera donc beaucoup plus efficace.
2. Le phénomène de **colmatage** de la membrane filtrante est très rapide. Il est d'autant plus rapide que les SWNTs s'agrègent en fagots, puis en amas de fagots qui peuvent aller boucher les pores de la membrane. L'emploi d'un tensioactif ralentit ce phénomène d'agrégation en solution, et par là-même le colmatage, mais cela n'est pas suffisant. Le flux de solution en recirculation est tangentiel à la membrane, ce qui lui permet de « **décaper** » la surface du filtre des agrégats.⁷² Le colmatage est alors bien moins rapide que dans un processus de filtration directe.

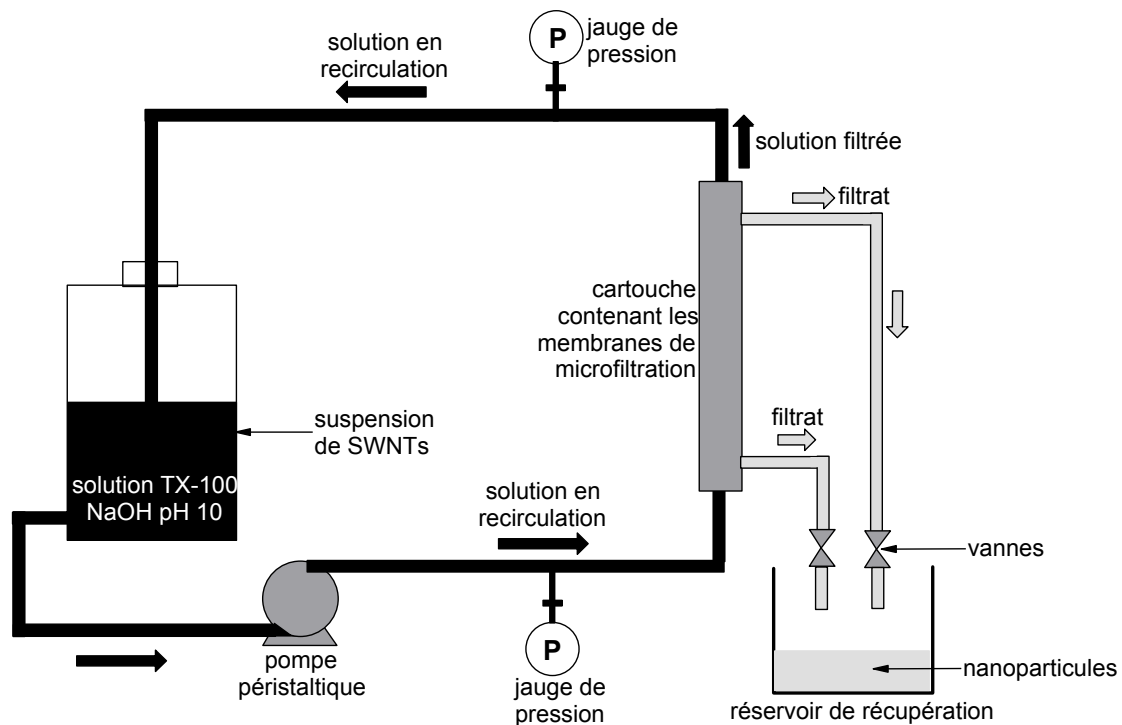


Figure 41. Schéma de principe du montage de filtration tangentielle.¹¹¹

La méthode de purification par CFF décrite par A. G. Rinzler et al. en 1997 comporte trois étapes :⁷²

1. Un **traitement à l'acide** permet d'oxyder le carbone amorphe et une partie du catalyseur métallique (en l'occurrence Ni et Co) : 45 h de reflux dans HNO_3 2 à 3 M, à raison de 10 g de matériau brut par litre de solution acide. A l'issue de cette étape les parois des SWNTs sont partiellement oxydées et comportent des fonctions oxygénées telles que des carboxyles ou des hydroxyles. Il est à noter également qu'une partie du catalyseur métallique résiste à l'acide du fait de la présence en périphérie de plusieurs couches graphitiques (cf. Figure 20).
2. Un processus de **filtration tangentielle** permet d'éliminer les nanoparticules. Les SWNTs ayant subi le traitement acide sont dispersés en milieu aqueux avec un tensioactif neutre (le Triton X-100, à 0,5 %v) à pH 10 (présence de NaOH). Cette opération est effectuée en milieu basique de manière à déprotoner les COOH des SWNTs oxydés. Les répulsions électrostatiques entre les charges négatives des carboxylates assurent ainsi une plus grande stabilité de la dispersion aqueuse de nanotubes. Une cartouche de filtration comporte $0,56 \text{ m}^2$ de surface filtrante avec des

pores de 200 nm. Après 10 h de recirculation dans le circuit de CFF l'échantillon récupéré contient près de 90 %w de nanotubes.

3. Une étape de **recuit sous vide** (1200°C, 14 h, $1,3 \cdot 10^{-8}$ bar) possède enfin une double fonction : i) provoquer une recristallisation du réseau graphène des parois endommagées par le traitement acide ; ii) désorber les espèces insérées dans les fagots et à leur surface (telles que HNO_3).

Cette méthode présente l'avantage d'obtenir des puretés élevées tout en traitant une grande quantité de matériau brut (10 g par purification), néanmoins elle n'est pas sans **inconvénients** : le processus est long et coûteux. Malgré le recuit, les nanotubes sont abîmés par le traitement acide et recouverts de produits de décomposition du carbone amorphe. Il reste enfin des nanoparticules, dont certaines contiennent du catalyseur, ce qui peut se révéler gênant pour certaines caractérisations.

3.4 La chromatographie d'exclusion stérique

Le principe de la chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC, *size exclusion chromatography*) consiste à utiliser une phase stationnaire poreuse et chimiquement inerte sur laquelle on fait passer une dispersion aqueuse de SWNTs. La méthode, initialement mise au point avec des MWNTs,¹¹⁸ a été ensuite étendue aux SWNTs.³⁵

Les nanotubes monocouches sont d'abord dispersés en milieu aqueux à l'aide d'ultrasons haute densité, en présence d'un tensioactif anionique, le SDS. La dispersion obtenue (2 mL de 0,05 %w SWNTs, 1 %w SDS) est déposée en haut d'une colonne remplie d'une **phase de verre à porosité contrôlée** (300 nm). L'élution est ensuite réalisée à un débit de $10 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ avec une solution de SDS 0,25 %w tamponnée à pH 7. Après un volume mort de 40 mL, des fractions de 3 mL sont collectées. Leur pureté est déterminée par TEM : les premières fractions sont riches en nanotubes et pauvres en nanoparticules, tandis que les dernières fractions sont riches en particules et pauvres en tubes. En effet, les nanoparticules sont de petit diamètre et passent facilement à travers les pores de la phase stationnaire, leur parcours dans la colonne de chromatographie est donc plus long. Les nanotubes, de rayon hydrodynamique plus élevé (quelques dixièmes de μm à quelques μm) passent préférentiellement à l'extérieur des grains de phase poreuse car ils ne peuvent passer à travers les pores. Leur chemin est donc plus court. Une étude en AFM des fractions révèle en outre que **les SWNTs des premières fractions sont plus longs et ceux des dernières fractions plus courts** (cf. Figure 42).

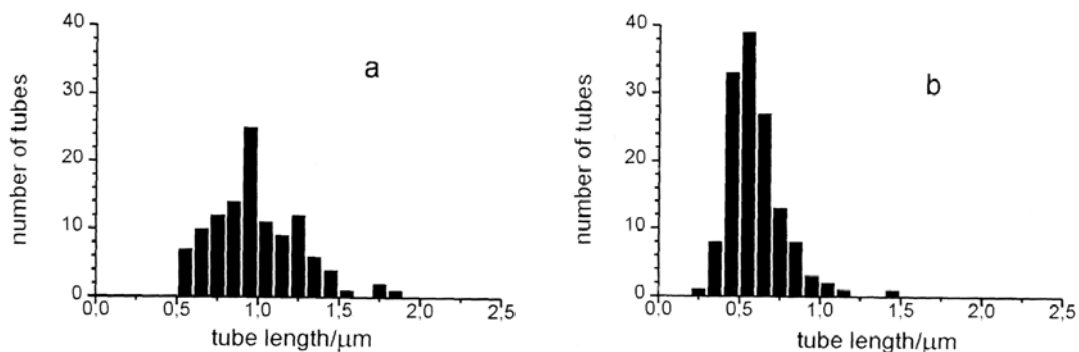


Figure 42. Histogramme de distribution des longueurs dans la troisième (figure a) et la cinquième fraction (figure b).³⁵

3.5 La purification des nanotubes HiPco

Un mode de purification de nanotubes produits par le procédé HiPco a été décrit en 2001.⁶⁰ Il a été mis au point en vue de s'affranchir de deux difficultés majeures de la purification des nanotubes monocouches :

1. éliminer le carbone amorphe sans trop oxyder les nanotubes ;
2. éliminer les nanoparticules de catalyseur malgré les feuillets graphitiques qui les entourent et les protègent.

Dans le cas des nanotubes HiPco, il est difficile d'envisager une microfiltration tangentielle pour enlever les nanoparticules car elles sont de petit diamètre : la plupart ont une taille comprise entre 3 et 5 nm. La purification s'effectue donc en trois temps et repose avant tout sur l'utilisation des particules métalliques, en l'occurrence du fer, comme catalyseur de la réaction d'oxydation du carbone :

1. Une première étape consiste en une suite d'oxydations en phase gazeuse à des températures relativement basses (225°C à 425°C). L'oxydant est un mélange de vapeur d'eau et de O₂ dilués dans l'argon. **Le fer catalyse la réaction d'oxydation du carbone qui se trouve dans son voisinage immédiat** : un peu de carbone amorphe mais aussi, et surtout, les **feuillets graphitiques au contact direct du métal**. Ces conditions douces permettent de garder les nanotubes en bon état. Le fer va également s'oxyder durant ces traitements en oxydes et hydroxydes de fer, ce qui s'accompagne d'une dilatation des particules métalliques car les oxydes sont moins denses que le fer lui-même.
2. Cette expansion entraîne une rupture des coques graphitiques, **rendant possible un accès au métal**. La deuxième étape consiste donc à oxyder en phase liquide le catalyseur : 15 minutes de sonification dans l'acide chlorhydrique concentré permettent de dissoudre les oxydes et hydroxydes de fer.
3. Après rinçage et séchage, les nanotubes sont recuits à 800°C sous Ar pendant une heure, de manière à désorber l'HCl inséré au sein des fagots et à recristalliser le réseau graphène des parois.

Une étude des spectres d'absorption UV-visible révèle tout de même une perte partielle des nanotubes de petit diamètre, plus réactifs, et la présence de fonctions oxygénées sur certains tubes, et ce malgré l'étape de recuit.

4 Propriétés et applications

4.1 Propriétés mécaniques

La force des liaisons C—C confère aux nanotubes des propriétés mécaniques exceptionnelles. Des calculs théoriques prédirent tout d'abord ces propriétés : des valeurs de 1 à 5 TPa furent calculées pour **le module d'Young axial** de SWNTs (des valeurs comparables à celle du module d'Young tangentiel pour un feuillet graphène, à savoir ~ 1,0 TPa).¹¹⁹ Les premières valeurs expérimentales du module d'Young ont été estimées sur des nanotubes multicouches isolés, par la mesure de leurs vibrations intrinsèques thermiques en microscopie électronique à transmission. Elles sont de l'ordre du TPa, avec une moyenne estimée à 1,8 TPa,¹²⁰ mais avec des valeurs pouvant atteindre 4 TPa. D'autres mesures furent réalisées, en utilisant cette fois-

ci la microscopie à force atomique. Elles donnèrent des valeurs de 1,3 TPa pour des MWNTs¹²¹ et de 1,0 TPa pour des SWNTs.¹²²

Les nanotubes peuvent subir en tension des déformations extrêmes (jusque 10 %-20 %¹²³) sans montrer de signes de déformation plastique ou de rupture fragile. **La forte capacité des nanotubes à subir des déformations réversibles** est due à la flexibilité du feuillet graphène, à la possibilité qu'ont les atomes de carbone de se réhybrider avec un **degré d'hybridation sp^2/sp^3 dépendant de la contrainte**. Ces réhybridations permettent, lors de l'application d'une contrainte, la propagation des défauts dans les réseaux graphènes des parois.¹²⁴

Notons enfin que la compression de nanotubes monocouches conduit à une réduction de volume exceptionnellement grande et réversible. La densité augmente rapidement avec la pression, jusqu'à approcher celle du graphite, et retrouve sa valeur initiale après l'arrêt de l'application de la pression.¹²⁵ Cette **capacité des SWNTs à absorber réversiblement de l'énergie mécanique** a été attribuée à un changement de forme réversible de la section transversale des tubes, passant de circulaire à elliptique et vice-versa.

Applications :

1. Les nanotubes de carbone devraient constituer des **fibres de renfort** idéales pour les matériaux composites. Ils présentent en effet une forte résistance à la traction. En outre, ils ont un **rapport longueur/diamètre très élevé** (typiquement quelques milliers), tout en étant suffisamment courts pour être coulés à travers les équipements classiques de mise en forme des polymères, autorisant ainsi des formes complexes.
2. La grande élasticité et la forme effilée des nanotubes en ont fait de bonnes pointes pour la microscopie à champ proche. Idéalement, une pointe devrait être aussi précisément définie que l'objet sondé et devrait conserver son intégrité malgré un usage répété, que ce soit sous vide, dans l'eau ou l'air. L'utilisation de nanotubes en tant que **pointe de microscope à force atomique** permet : i) d'accroître la résolution latérale ; ii) d'augmenter la durée de vie de la pointe (elle résistera mieux aux incidents tels qu'un *crash* sur la surface sondée). La Figure 43, ainsi que la Figure 44, sont consacrées à un exemple d'utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM.¹²⁶

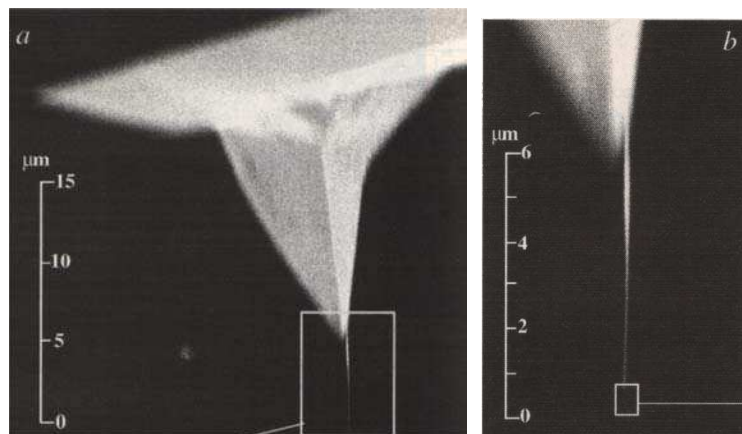


Figure 43. Utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM.¹²⁶ La figure (a) représente l'image MEB d'une pointe classique (en Si₃N₄), de forme pyramidale, à l'extrémité de laquelle a été collé un fagot de 5-10 nanotubes multicouches. La figure (b) est un agrandissement de l'encadré de la figure (a) : on y distingue l'extrémité effilée du fagot, qui se termine par un seul MWNT. C'est ce dernier qui constitue la pointe.

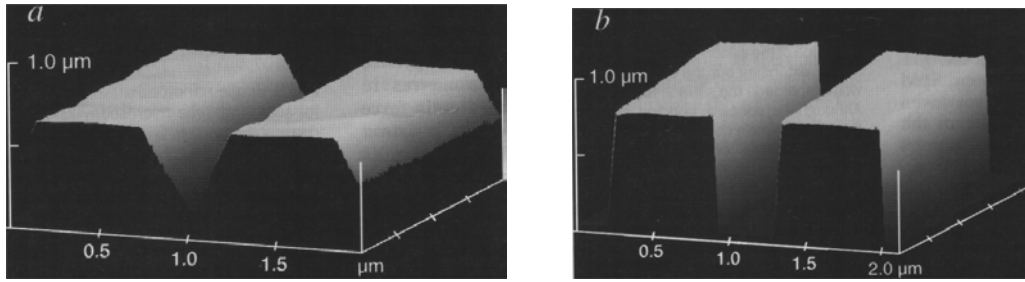


Figure 44. Images AFM en mode tapping d'une tranchée de 400 nm de large et de 800 nm de profondeur.
¹²⁶ La figure (a) représente l'image obtenue avec une pointe nue de Si_3N_4 . La forme triangulaire apparente de la tranchée est un artefact dû à la forme pyramidale de la pointe (cf. Annexe C). La figure (b) indique l'image prise avec un MWNT attaché à ce même type de pointe. Ce fin et long nanotube est capable d'atteindre le fond de la tranchée.

4.2 Propriétés électroniques

En ce qui concerne les nanotubes monocouches, **les propriétés électroniques sont principalement liées aux deux nombres entiers n et m** qui définissent l'hélicité du tube ainsi que son diamètre (cf. Figure 14). Les calculs théoriques sur des tubes infinis permettent de recenser les trois cas de figure suivants : ^{127,128}

- Les nanotubes de configuration armchair (n,n) sont métalliques.
- Les tubes (n,m) avec $n-m$ multiple de 3 non nul sont des semi-conducteurs de faible gap.
- Les autres nanotubes sont des semi-conducteurs à gap large ou des isolants.

Plus généralement, on considère que **les nanotubes de configuration (n,m) sont métalliques si $n-m$ est un multiple de 3**. Dans le cas contraire, ils sont semi-conducteurs. La Figure 45 résume ces résultats.

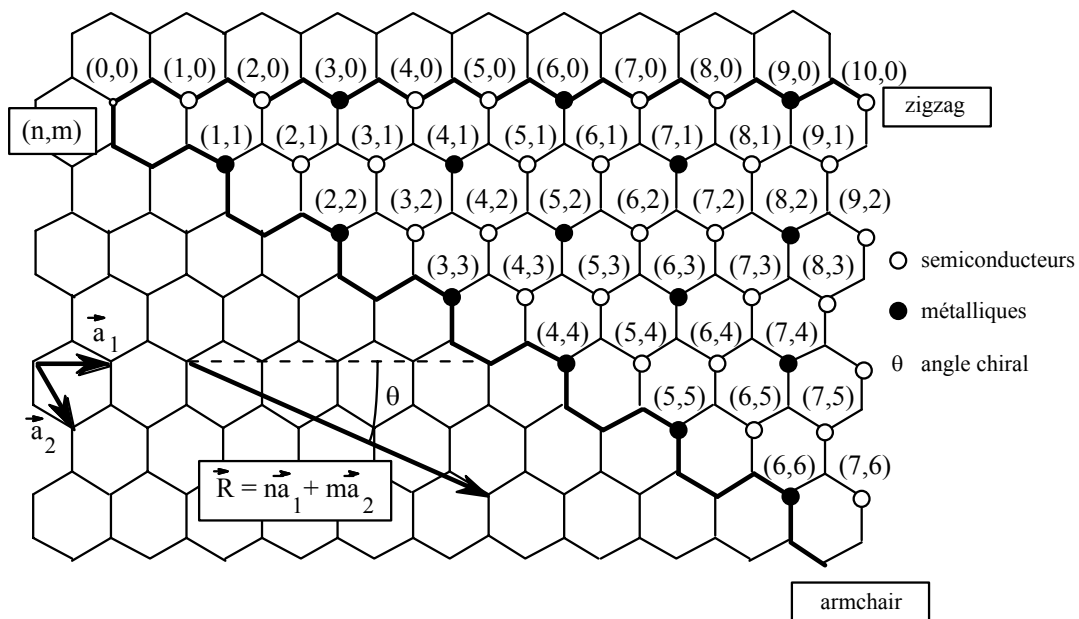


Figure 45. Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de leurs indices de chiralité (n,m).

Il est intéressant de comparer la **dépendance en énergie des densités d'états** pour des tubes métalliques et semi-conducteurs, et plus particulièrement près du niveau de Fermi E_F placé à $E=0$. La Figure 46 représente les densités d'états pour un tube métallique (9,0) et un tube semi-conducteur (10,0). Dans le cas du (10,0) il existe un gap autour du niveau de Fermi, la densité d'états y est nulle. Par contre, en ce qui concerne le (9,0), il existe une densité faible, mais non nulle, d'états autour du niveau de Fermi. Dans les deux cas on observe des pics répartis symétriquement par rapport à $E = 0$. Ces différents pics sont appelés **singularités de Van Hove** et leur position dépend principalement du diamètre^{129,130} (cf. Figure 25).

Cependant, ces données concernent des tubes infinis, idéaux et isolés et doivent par conséquent être relativisées. Ainsi certains paramètres géométriques, comme l'organisation des nanotubes en fagots, sont susceptibles de modifier la structure électronique. Il a été montré notamment que l'énergie des singularités de Van Hove dépend non seulement du diamètre mais aussi de la chiralité lorsque les nanotubes sont organisés en fagots.^{131,132,133,134}

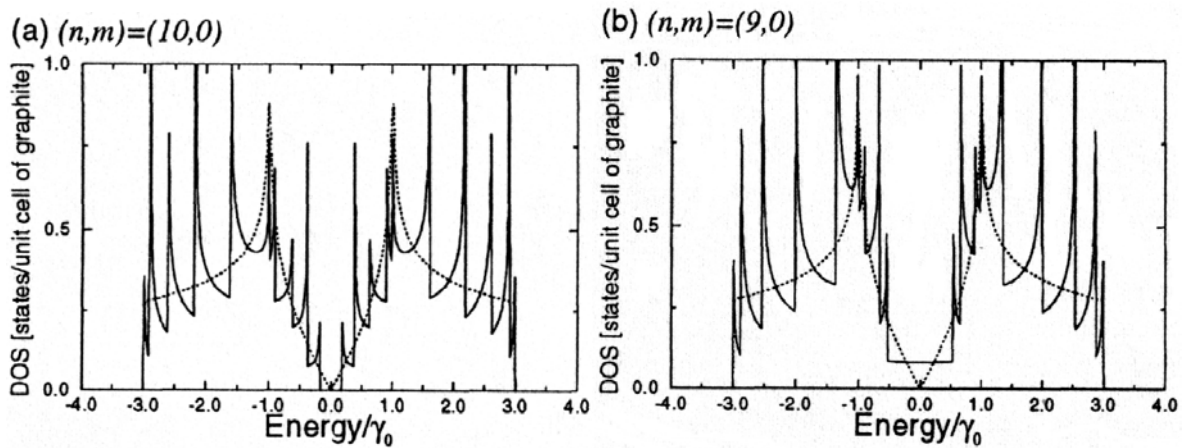


Figure 46. Densités d'états de deux SWNTs zigzag : (a) le nanotube (9,0), qui a un comportement métallique et (b) le nanotube (10,0) qui est semiconducteur.¹³⁵ γ_0 est l'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone adjacents. La ligne en pointillés représente la densité d'état d'un feuillet graphène.

Pour des nanotubes isolés, l'énergie E_{ii} correspondant à la transition entre la singularité i de la bande de valence et la singularité i de la bande de conduction est inversement proportionnelle au diamètre du nanotube et dépend de sa nature (métallique ou semi-conducteur) :¹³⁴

$$E_{ii}^M = \frac{6a_{C-C}\gamma_0}{d}$$

$$E_{ii}^{SC} = \frac{2a_{C-C}\gamma_0}{d}$$

où a_{C-C} représente la distance entre deux atomes de carbone adjacents (1,42 Å), γ_0 est l'énergie d'interaction entre deux C adjacents (2,9 eV) et d le diamètre du SWNT. On remarque que, pour un diamètre donné, l'énergie de transition d'un tube métallique est trois fois plus importante que celle d'un tube semiconducteur. Pour un SWNT semiconducteur de diamètre donné, les transitions possibles sont E_{ii}^{SC} , $2E_{ii}^{SC}$, $4E_{ii}^{SC}$, $5E_{ii}^{SC}$, $7E_{ii}^{SC}$, etc., et pour un tube métallique, E_{ii}^M , $2E_{ii}^M$, etc.

Applications :

1. Au vu de leurs propriétés électroniques, la première idée fut de les utiliser dans des composants électroniques, la recherche de la miniaturisation étant dans ce domaine un souci primordial. Ainsi les nanotubes monofeuillets paraissent aujourd'hui de bons candidats en tant que conducteurs unidimensionnels intégrés à de futurs composants électroniques de taille nanométrique. Comme en outre les propriétés des SWNTs varient suivant la chiralité, **on peut envisager, en assemblant des tubes d'indices (n,m) différents, réaliser des composants électroniques à base de nanotubes.** Il a été montré que l'introduction d'une paire pentagone-heptagone dans le réseau graphène pouvait changer l'hélicité du tube et avoir ainsi une forte influence sur la structure électronique.¹³⁴ Ainsi, l'introduction de tels défauts peut induire une jonction métal-métal, semiconducteur-métal ou semiconducteur-semiconducteur de taille nanométrique.^{136,137} Récemment, Yao et coll. ont effectué des mesures de transport électrique sur ce type de jonctions intramoléculaires (cf. Figure 47).¹³⁸ Ils ont montré qu'une **jonction métal-semiconducteur** avait des caractéristiques fortement asymétriques et se comportait ainsi comme une diode rectificatrice. Un telle diode fut aussi créée peu de temps après par superposition de deux SWNTs se croisant perpendiculairement.¹³⁹ Assemblés en réseau bi ou tridimensionnel, les nanotubes monocouches pourraient être utilisés à la fois comme connexions et comme composants.

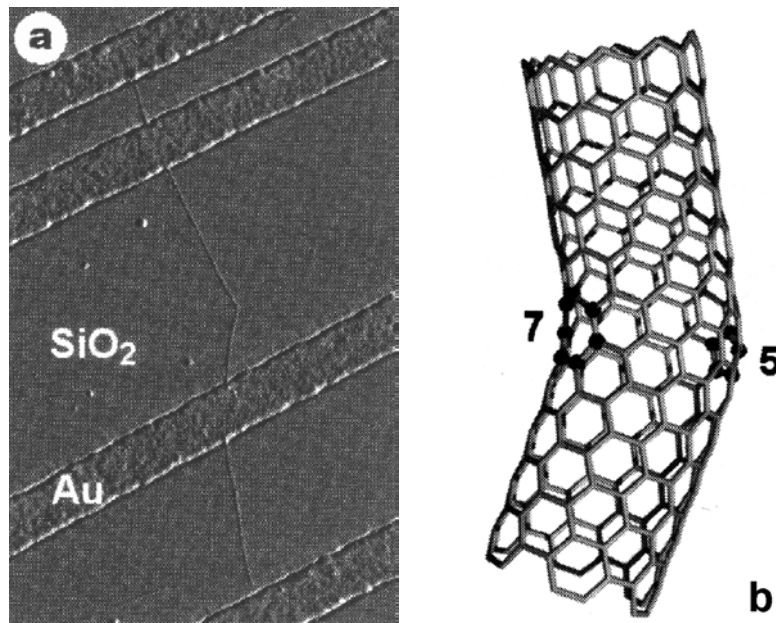


Figure 47. Exemple d'une jonction intramoléculaire de type métal-semiconducteur.¹³⁸ (a) Image AFM en mode tapping d'un SWNT présentant un coude de 36°. (b) Illustration de la structure du coude, où 5 indique un pentagone et 7 un heptagone. Il relie une section de type armchair (métallique) à une section de type zigzag (semiconductrice).

2. Les nanotubes utilisés comme émetteurs d'électrons semblent être les candidats idéaux pour la nouvelle génération d'écrans plats à effet de champ.¹⁴⁰ En effet les nanotubes peuvent avoir des qualités émissives exceptionnelles (jusqu'à 1 A.cm⁻²) à bas champ d'extraction (3-5 μ V.cm⁻¹). La Figure 48 représente un des dispositifs mis au point pour réaliser un écran avec des nanotubes, il s'agit de celui décrit par Kim et coll.¹⁴¹

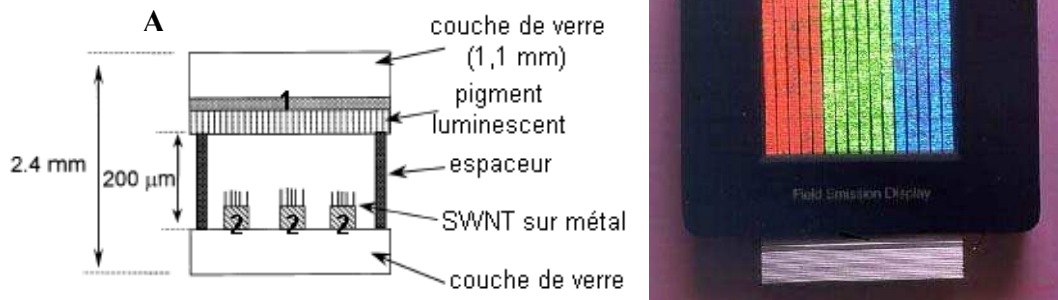


Figure 48. Ecran plat à effet de champ utilisant des nanotubes de carbone monocouches comme émetteur d'électrons.¹⁴¹ (A) Schéma de la structure de l'écran : une première couche de métal (1) joue le rôle d'anode tandis qu'une seconde (2), en contact avec les SWNTs, constitue la cathode. Les pixels sont donc formés à l'intersection de la cathode et de l'anode. (B) Photographie de l'écran.

- Des **détecteurs chimiques** basés sur des nanotubes monocouches individuels sont à l'étude. En effet, il a été montré que la résistance de SWNTs semiconducteurs variait fortement après exposition à des gaz, tels que NO_2 ou NH_3 .¹⁴² Ces nanotubes « détecteurs » font preuve à température ambiante d'une rapidité de réponse et d'une sensibilité plus élevée que les détecteurs actuels existants. Dans cette même optique, Collins et coll. ont décrit les variations de la résistance électrique de SWNTs exposés à O_2 .¹⁴³
- Les nanotubes font preuve de propriétés intéressantes dans la **conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique** (cf. Figure 49).¹⁴⁴

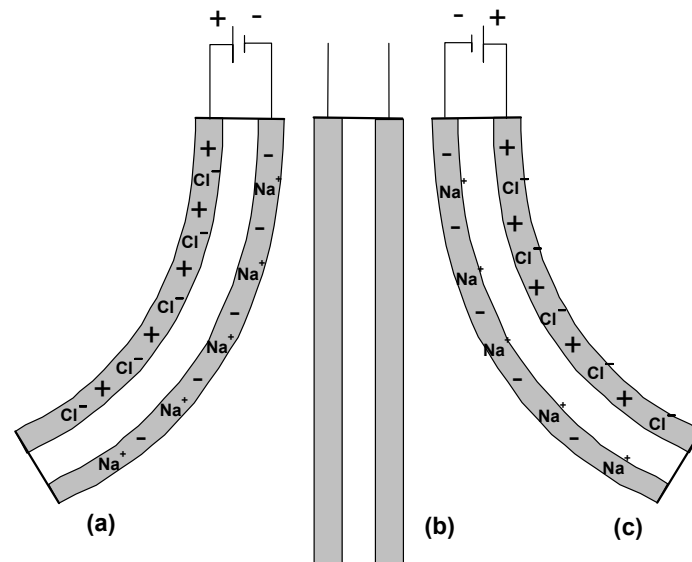


Figure 49. Schéma du dispositif de conversion d'énergie électrique en énergie mécanique décrit par Baughman et coll.¹⁴⁴ Ce dispositif consiste en deux films de SWNTs (en grisé) collés de part et d'autre d'une bande adhésive double-face isolante (en blanc). L'ensemble est plongé dans une solution aqueuse de NaCl 1 M. (a) Une différence de potentiel est appliquée entre les deux faces conductrices en nanotubes. Des charges sont ainsi injectées dans ces couches (représentées par les + et - dans les couches grisées). Les ions Na^+ et Cl^- représentent les ions de la double couche qui sont présents à la surface des fagots et compensent ainsi les charges injectées dans les nanotubes. Les deux faces n'adoptant pas la même longueur, l'ensemble du dispositif se courbe vers la gauche. (b) Si le voltage est ramené à 0 V, la déviation redevient nulle. (c) Si la différence de potentiel est de signe opposée, la déviation sera inversée.

4.3 Propriétés thermiques

Les matériaux carbonés et les fibres de graphite sont utilisés industriellement pour améliorer la conductivité thermique. Le diamant et le graphite présentent les plus hautes conductivités thermiques jamais mesurées à température ambiante ¹⁴⁵ (la conductivité thermique tangentielle du graphite est $\sim 3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). C'est pourquoi la découverte des nanotubes en 1991 a rapidement conduit à prédire ¹⁴⁶ pour cette nouvelle forme allotropique unidimensionnelle de carbone une conductivité thermique égale ou supérieure à celle du diamant ou du graphite. Les propriétés thermiques de nanotubes, qu'ils soient multicouches ou monocouches, ont encore été relativement peu explorées.

Des mesures aboutirent à des valeurs de conductivité thermique longitudinale allant de 1800 à $6000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un fagot isolé et à température ambiante. ¹⁴⁷ Des valeurs aussi élevées sont imputées à un **libre parcours moyen particulièrement élevé pour les phonons** (de l'ordre de 100 nm). Une valeur de $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ fut obtenue pour un nanotube (10,10) isolé et à température ambiante, ¹⁴⁸ ce qui est **comparable à la conductivité thermique d'un hypothétique feuillet de graphène isolé**.

Applications :

Les nanotubes pourraient accroître fortement la conductivité thermique de composites à fibres discontinues. Ces derniers pourraient bénéficier en outre des propriétés mécaniques des tubes.

4.4 Propriétés optiques

Les nanotubes possèdent des propriétés de limitation optique dans une large gamme de longueurs d'onde, depuis le visible jusqu'au proche infrarouge. Des seuils faibles de non linéarité et de grandes densités optiques ont été obtenues lors de l'étude de dispersions aqueuses de nanotubes monocouches. ¹⁴⁹ Ces performances égalent ou surpassent celles d'autres bon limiteurs optiques, comme le C_{60} ou le noir de carbone, que ce soit dans le visible ou le proche infrarouge. Les dispersions liquides de nanotubes monocouches apparaissent donc comme des **systèmes prometteurs pour une limitation optique à bande large**. D'autres solvants ont été essayés, comme l'éthylène glycol ¹⁵⁰ ou le chloroforme. ¹⁴⁹ Plusieurs phénomènes optiques non linéaires peuvent être à l'origine d'une limitation optique : réfraction, absorption, diffusion. L'origine de la limitation dans le cas des nanotubes est essentiellement une forte diffusion non linéaire engendrée par la formation de bulles de solvant à la surface des nanotubes et par une sublimation des tubes à plus forte fluence. ¹⁵¹ Il est à noter que des MWNTs dispersés dans un film de polymère, en l'occurrence du PMMA, ont montré également des propriétés de limitation optique large bande. ¹⁵²

Applications :

Le développement des sources laser intenses a entraîné la nécessité de concevoir des **systèmes de protection pour l'œil et les détecteurs optiques**. Les systèmes de protection actifs sont appelés limiteurs optiques. Idéalement, ils transmettent la lumière pour de faibles flux lumineux tandis que pour de forts flux ils limitent la transmission, de manière à maintenir l'intensité en dessous du seuil de dommage du détecteur.

Des études commencent à porter également sur l'utilisation de nanotubes comme **détecteur infrarouge**. ¹⁵³

5 Propriétés de forme

Nous allons aborder séparément les propriétés de forme des nanotubes car ces sont ces dernières qui ont motivé notre étude sur les SWNTs. On peut distinguer plusieurs éléments remarquables dans la morphologie des nanotubes :

- Un nanotube de carbone monocouche constitue une **macromolécule hautement anisotrope** : avec un diamètre de l'ordre du nm et une longueur de l'ordre du μm , le rapport d'anisotropie est typiquement de plusieurs milliers.
- Les SWNTs qui ne sont ni armchair ni zigzag sont des **molécules chirales**.
- Les nanotubes possèdent en leur centre un **canal lisse, droit et unidimensionnel**, que l'on peut voir comme un **réservoir** nanométrique ou encore comme un **moule** ou un **réacteur**.

5.1 Anisotropie des nanotubes et alignement

Il est relativement délicat d'aligner des nanotubes malgré leur forte anisotropie. L'orientation des nanotubes est rapidement devenu un sujet majeur parmi les préoccupations liées à la mise en forme. En effet, pour certaines applications, comme le renfort mécanique de composites par exemple, il est important de conférer aux nanotubes une direction préférentielle.

On peut distinguer les méthodes d'alignement post-synthétiques des cas où **les nanotubes s'orientent au cours même de leur croissance**. C'est le cas pour certaines méthodes de production par décomposition catalytique où les nanotubes s'orientent perpendiculairement au support de croissance, comme dans l'exemple de la Figure 33. Pour obtenir un tel alignement il est préférable de contraindre les nanotubes à croître dans une certaine direction. On peut, par exemple, insérer les nanoparticules catalytiques dans une matrice de silice mésoporeuse, ²⁸ de manière à orienter le début de la croissance des nanotubes (cf. Figure 50). Il existe également un mode de synthèse où la croissance est contrainte sur toute la longueur des nanotubes : il s'agit de la synthèse de SWNTs dans les canaux d'une zéolithe de géométrie hexagonale 2D (cf. Figure 36). ⁹⁹ Le degré d'alignement des tubes au sein d'un même monocristal de zéolithe est alors optimal et a été caractérisé par diffusion Raman ^{100,101} et par diffraction des rayons X. ¹⁰⁴

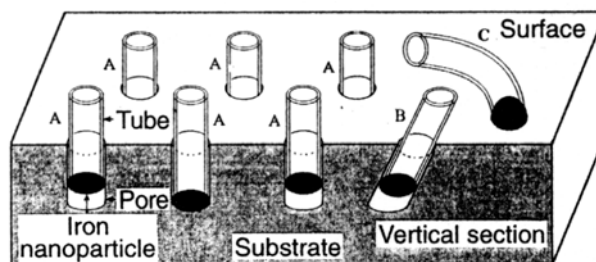


Figure 50. Modèles possibles de croissance pour des MWNTs formés sur des nanoparticules de fer insérées dans une silice mésoporeuse. ²⁸ Les nanotubes formés sur des nanoparticules insérées dans des mésopores verticaux poussent perpendiculairement à la surface du substrat (cas A). Lorsque la particule est insérée dans un pore qui n'est pas vertical (cas B), le nanotube correspondant va pousser obliquement par rapport à la surface. Enfin lorsque la particule catalytique n'est que déposée en surface (cas C), il n'y a plus de contrainte sur la direction de croissance et le MWNT pousse dans une direction aléatoire.

En ce qui concerne les méthodes d'alignement post-synthétiques, on peut les classer en méthodes d'orientation en phase solide et d'orientation en phase liquide. Historiquement, **les premières orientations furent décrites en phase solide**. Le premier exemple porta sur des nanotubes multicouches insérés dans un composite polymère/MWNTs. La méthode d'alignement consistait à couper de très fines tranches de ce composite,¹⁵⁴ l'orientation préférentielle étant la direction prise par la lame de coupe. L'épaisseur de ces tranches était en fait plus courte (50 à 200 nm) que la longueur de la plupart des tubes insérés dans le composite. Le processus d'alignement fut décrit comme une forme d'orientation sous écoulement. Le deuxième exemple comporta à la fois une phase d'orientation en phase liquide et une seconde en phase solide, il s'agit de la méthode décrite par de Heer et coll.²⁹ Dans un premier temps, une suspension de nanotubes multicouches dans l'éthanol est filtrée à 0,2 μm : c'est alors l'orientation β qui est obtenue (cf. Figure 51), comme on peut le voir sur la Figure 23A. L'orientation α peut alors être imposée aux MWNTs filtrés en les pressant contre une autre surface (cf. Figure 23B).

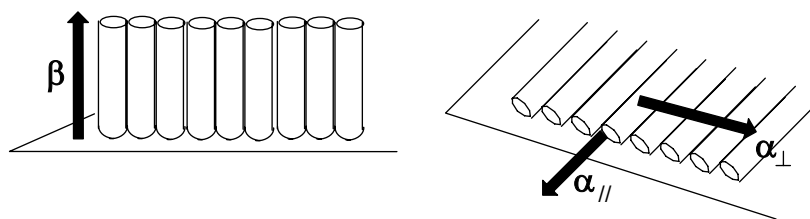


Figure 51. Méthode d'orientation décrite par de Heer et coll.²⁹ L'orientation β , perpendiculaire au support, est obtenue après filtration d'une suspension de MWNTs en phase liquide. L'orientation α peut ensuite être atteinte en pressant le film de nanotubes contre une autre surface en téflon.

La plupart des exemples **d'orientation post-synthétique sont en fait en phase liquide**, et font appel à des alignements sous champ électrique, magnétique ou sous écoulement. Nous allons rapidement en aborder quelques-uns. La plupart de ces exemples sont parus en 2000.

Bubke et coll. décrivent l'orientation de nanotubes multicouches dispersés dans l'éthanol **sous l'action d'un champ électrique**.¹⁵⁵ Ce dernier était oscillant pour éviter les phénomènes de migration à l'une des électrodes déjà observés avec un champ continu.¹⁵⁶ L'anisotropie de la dispersion fut caractérisée par le biais de sa biréfringence. Après coupure du champ la dispersion redevenait isotrope et le temps de relaxation de ce phénomène fut discuté en fonction de paramètres structuraux, tel que la longueur des tubes dispersés.

Genett et coll. relatent **l'alignement de nanotubes monocouches par formation de macrofagots** (*'superbundles'* selon le terme des auteurs).¹⁵⁷ Il s'agit de fagots de 0,4 à 1 μm de diamètre et de 5 à 10 μm de longueur, comportant quelques centaines à un millier de SWNTs. Ils sont formés par sonification haute-densité (90 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 2 heures) d'une suspension liquide de nanotubes, de manière à rompre un maximum de fagots pour obtenir des tubes isolés. Après arrêt des ultrasons, la suspension est laissée à reposer afin que les tubes puissent se réagglomérer en fagots plus gros. Divers solvants furent testés et l'eau donna les meilleurs résultats, laissant ainsi à penser que le moteur de la formation des macrofagots est avant tout la minimisation des énergies de surface. Une grande majorité de tubes dans un même macrofagot sont alignés à $\pm 10^\circ$.

La même année, Gommans et coll. décrivent **l'orientation de SWNTs par agrégation sur une fibre de carbone** progressivement retirée d'une dispersion de nanotubes dans le DMF.⁵¹

Une fibre de carbone commerciale (8 μm de diamètre) est plongée dans la suspension. Un fil de platine est également immergé, de manière à pouvoir appliquer dans la dispersion une différence de potentiel entre la fibre de carbone (en tant qu'électrode positive) et le platine. Avec 1 à 2 V de voltage, un « nuage » de nanotubes se forme autour de la fibre de carbone au bout de 10 à 30 minutes. Elle est alors retirée lentement du liquide au moyen d'un moteur. Les auteurs pensent que la formation du nuage est dû à la présence de charges négatives sur les SWNTs, qui entraînent leur migration vers l'électrode positive. Le processus d'agrégation et d'alignement sur la fibre de carbone résulte ainsi à la fois : i) du champ électrique présent au voisinage de la fibre ; ii) de la tension de surface présente au niveau du ménisque où les nanotubes s'agrègent. Les mesures de spectroscopie Raman accréditent qu'une grande majorité (86 %) de nanotubes sont alignés à $\pm 30^\circ$ dans l'axe de la fibre de carbone.

Haggenmueller et coll. rapportent de bons degrés d'alignement pour un composite poly(méthyl méthacrylate)/SWNTs.⁵² Après préparation du composite, ce dernier est **extrudé** à 320°C à travers une buse de 600 μm de diamètre. Le refroidissement se fait à l'air lors de la sortie de la fibre (à des vitesses allant jusqu'à 200 m/min).

Smith et coll. relatent quant à eux **l'utilisation d'un fort champ magnétique** (25 T) pour réaliser des films (appelés aussi '*buckypaper*') de nanotubes monocouches orientés.⁷⁵ Un film, de 1 à 7 μm d'épaisseur, est réalisé par filtration, sous champ magnétique, d'une suspension de nanotubes sur une membrane en nylon. Le champ est orienté parallèlement au plan de la membrane. Après observations en MET, les auteurs constatent que la majorité des tubes sont couchés dans le plan du film et **orientés parallèlement au champ**. La distribution d'orientation des tubes a été caractérisée par diffraction électronique et diffraction des RX.⁷⁵ Les films alignés ont montré en outre de hautes conductivités électrique (σ) et thermique (κ) parallèlement à la direction d'alignement, tandis que σ est beaucoup plus faible dans la direction perpendiculaire ($\sigma_{//}/\sigma_{\perp}=24$ pour un film recuit).¹⁵⁸ **Moins les nanotubes sont agrégés dans la dispersion filtrée et meilleur sera leur alignement** dans le film réalisé. Des essais similaires ont donc été réalisés par la suite en filtrant une dispersion de SWNTs dans l'eau en présence de Triton X-100.¹⁵⁹ Les films ainsi réalisés se caractérisent par une très nette anisotropie des propriétés mécaniques (présence d'une direction de clivage) et optiques (cf. Figure 52).

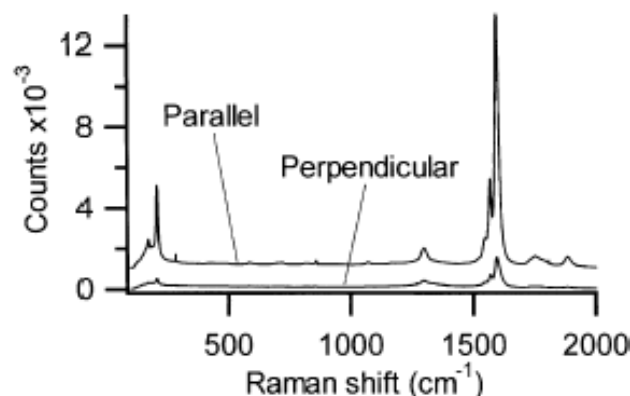


Figure 52. Spectres de diffusion Raman caractéristiques obtenus en irradiant une zone de 2 μm sur un film de nanotubes alignés magnétiquement.¹⁵⁹ Les spectres sont réalisés avec deux directions différentes pour la polarisation de la lumière incidente : parallèle à la direction d'alignement des SWNTs, ou perpendiculaire. La lumière diffusée est (7 ± 2) fois plus forte lorsque la polarisation incidente est parallèle à la direction d'alignement des tubes.

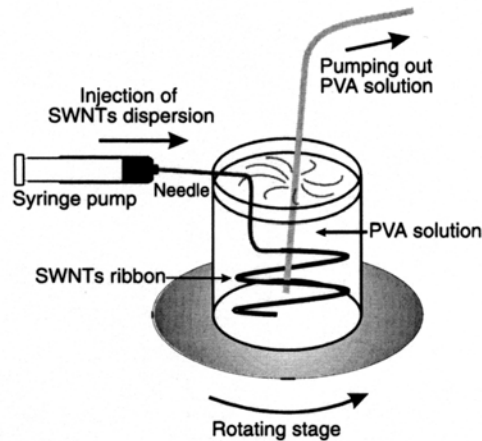


Figure 53. Schéma du montage expérimental utilisé pour fabriquer des fibres macroscopiques de nanotubes alignés.¹⁶⁰

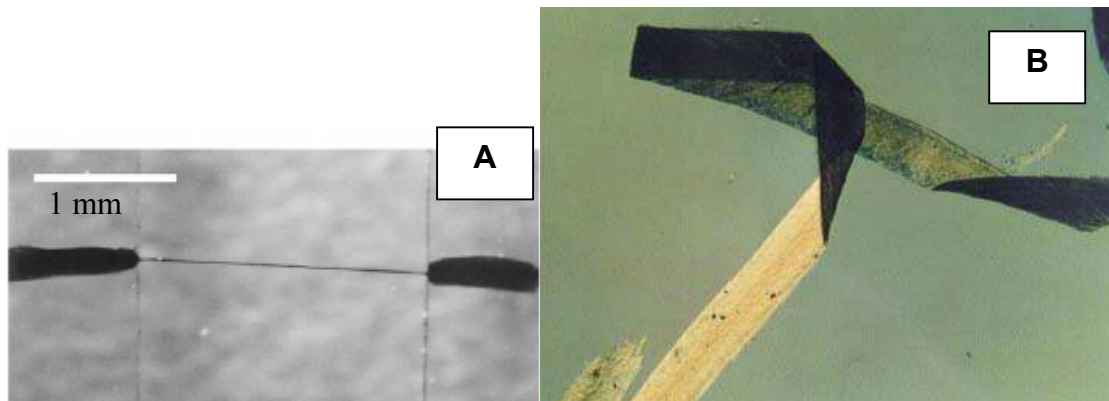


Figure 54. Observation d'une fibre macroscopique de SWNTs.¹⁶⁰ La Figure A est une photographie d'une fibre étendue entre deux supports de verre, de manière à la sécher. La Figure B représente une fibre (~0,5 mm de largeur) pliée de manière à former un coude. La photographie est prise entre polariseur et analyseur croisés. Les sections horizontale et verticale de la fibre apparaissent noires. La section oblique n'apparaît pas éteinte car elle forme un angle de 45° par rapport à l'axe du polariseur.

Enfin, Vigolo et coll. décrivent une méthode simple et efficace d'alignement macroscopique de nanotubes monocouches, ne faisant appel à aucun champ électrique ou magnétique.¹⁶⁰ Elle présente l'avantage de pouvoir être appliquée dans une installation fonctionnant en régime permanent.¹⁶¹ Le processus peut schématiquement être décomposé en deux étapes :

1. Les nanotubes sont dispersés en milieu aqueux en présence de SDS, dans des conditions de concentration (0,35 %w SWNTs, 1,0 %w SDS) telles que la **stabilité et l'homogénéité de la dispersion soient optimales**.
2. La dispersion aqueuse de nanotubes traverse un capillaire, de manière à les aligner par écoulement. Cet alignement est enfin « figé » en faisant déboucher le capillaire dans une solution provoquant **l'aggrégation brusque des nanotubes**. Cette solution contient un **agent viscosifiant** jouant un double rôle : i) il déplace le tensioactif adsorbé sur les tubes et provoque ainsi la floculation de la dispersion ; ii) la dispersion aqueuse de SWNTs débouche dans un milieu plus visqueux et, par conséquent, des forces de cisaillement vont s'exercer sur les tubes et faciliter l'alignement.

Comme le représente la Figure 53, la dispersion de SWNTs est lentement injectée dans une solution aqueuse de polyvinylalcool (5 %w de PVA). En s'agrégeant dès leur sortie du capillaire, les fagots de SWNTs forment un ruban macroscopique formés de tubes alignés par

écoulement. Le récipient contenant la solution de PVA est placé sur un support tournant, de manière à enrouler dans le récipient le ruban formé. Après plusieurs lavages à l'eau, le ruban est suspendu et étiré sous air entre deux supports, de manière à expulser l'eau par capillarité (cf. Figure 54A) pour former une fibre. L'anisotropie de cette dernière peut être mise en évidence très simplement, en polariseur et analyseur croisés (cf. Figure 54B). Des études de l'ordre orientationnel dans les fibres produites par ce procédé ont été menées par diffusion Raman ¹⁶² et par diffraction des rayons X. ⁷⁴

5.2 Adsorption de gaz

Lorsqu'on considère une assemblée de nanotubes, la surface accessible à des molécules de gaz se restreint a priori à leur surface externe. Cependant, après coupure des tubes, le canal central de chaque tube devient accessible. Si l'on considère une assemblée de nanotubes monocouches préalablement coupés, les surfaces sur lesquelles peuvent se produire l'adsorption sont :

- la surface externe des fagots ;
- les espaces interstitiels entre tubes au sein des fagots (cf. Figure 27);
- l'intérieur des nanotubes monocouches.

De telles surfaces, aux morphologies variées, rendent **les nanotubes particulièrement attractifs pour des études de physisorption**, d'autant plus que l'arrangement des atomes de carbone de leur surface est très voisin de celui d'un plan de graphène. Les objectifs de ces études sont :

- l'influence du confinement : l'adsorption dans le canal central d'un SWNT conduit à un système quasi-unidimensionnel ; ¹⁶³
- l'identification des différents sites d'adsorption ;
- l'effet de courbure du feuillet graphitique sur les propriétés d'adsorption.

L'adsorption de gaz divers tels que CH₄, Kr, Xe, SF₆, ¹⁶⁴ Ar, He a déjà été étudiée. Pour les petites molécules (CH₄, Kr, Xe) des isothermes d'adsorption comportant deux marches distinctes ont été observés : ces marches correspondent à l'adsorption dans les interstices et sur la surface extérieure des nanotubes. Les grosses molécules (SF₆) ne donnent des isothermes qu'à une seule marche : ¹⁶⁵ SF₆ possède un trop grand diamètre pour pouvoir rentrer dans les canaux interstitiels entre tubes au sein des fagots.

Applications :

Les études d'adsorption de gaz sur les nanotubes ont concerné essentiellement H₂. En effet l'intérêt croissant porté aux **piles à combustibles** pose le problème, en amont, du **stockage de l'hydrogène**. L'utilisation potentielle de nanotubes pour stocker H₂ a entraîné un engouement certain de la part de nombreux groupes de chercheurs et d'industriels dès l'instant où des capacités d'adsorption étonnamment élevées ont été annoncées. ¹⁶⁶ Ye et coll. annoncent, à 80 K et 100 bars, une capacité de stockage de 8 %w en H₂ ¹⁶⁷ (pour des nanotubes monocouches préalablement coupés en solution à l'aide d'ultrasons haute-densité). Une telle capacité massique représente un hydrogène adsorbé par carbone. Liu et coll. rapportent une capacité de 4,2 %w, ¹⁶⁸ à température ambiante et 100 bars, soit un hydrogène pour deux carbones. Cependant l'annonce de **résultats non reproductibles** plonge peu à peu les équipes dans le scepticisme ¹⁶⁹ quant à la possibilité d'atteindre des capacités de stockage économiquement rentables.

5.3 Intercalation

Par analogie à des réactions sur le graphite déjà existantes, il est possible de **doper les nanotubes par intercalation** de donneurs ou d'accepteurs. Dans le cas des nanotubes multicouches, l'intercalation se produit entre les différents feuillets constituant les tubes lorsque ceux-ci comportent un nombre important de défauts. En ce qui concerne les nanotubes monocouches, les composés intercalés sont introduits dans les espaces interstitiels entre tubes au sein des fagots. La majorité des travaux sur l'intercalation traitent des SWNTs. Le dopage peut être réalisé par voie électrochimique,¹⁷⁰ chimique¹⁷¹ ou en phase vapeur.¹⁷²

Il a été montré que le dopage par **voie électrochimique** de nanotubes monocouches purifiés conduit à une composition de saturation réversible de $\text{Li}_{1,7}\text{C}_6$,¹⁷⁰ soit une teneur en Li bien plus élevée que celle obtenue idéalement pour le graphite (LiC_6) et observée expérimentalement pour les MWNTs.¹⁷³ Cette teneur peut encore être accrue ($\text{Li}_{2,7}\text{C}_6$) si les nanotubes sont préalablement broyés :¹⁷⁴ l'ouverture des extrémités des tubes et la déstructuration du réseau cristallin des fagots favoriseraient l'intercalation.

Le dopage par **voie chimique** est en fait une réaction redox réversible entre des SWNTs et une solution d'un radical-anion organique (benzophénone, benzoquinone, naphthalène) ayant Li^+ pour contre-cation.¹⁷¹ Une composition très voisine de celle obtenue par voie électrochimique a été observée sur un échantillon analogue de SWNTs purifiés : $\text{Li}_{1,2}\text{C}_6$. La structure électronique est modifiée par le dopage. Le niveau de Fermi peut ainsi être contrôlé par exposition à des molécules choisies en fonction de leur potentiel redox.

Dans le cas de **l'intercalation en phase vapeur**, les dopants utilisés sont essentiellement des alcalins (K, Rb, Cs) et des halogènes (Br_2 , I_2),¹⁷⁵ les premiers étant donneurs d'électrons et les seconds accepteurs. Par exemple, des travaux sur des SWNTs ont montré que le potassium agit comme un donneur d'électrons pour les tubes¹⁷⁶ et que leur conductance électrique s'accroît significativement après traitement par des vapeurs de cet alcalin.^{177,178}

Applications :

1. Le dopage permet de **contrôler les propriétés électroniques de nanotubes semi-conducteurs** : un dopage au potassium revient à transformer des trous en électrons, permettant de faire passer un semiconducteur du type p au type n. Des valeurs de densités de porteurs de charge de 100 à 1000 électrons/ μm ont été obtenues.¹⁷⁹ En modulant le dopage le long d'un même SWNT une **jonction p-n intratube** a été réalisée :¹⁸⁰ la partie non dopée du nanotube se comporte comme un semiconducteur de type p, la partie dopée comme un semiconducteur de type n (cf. Figure 55).
2. Les nanotubes de carbone présentent des potentialités intéressantes comme **matériaux d'électrodes** pour les batteries au lithium¹⁸¹ et les supercondensateurs.¹⁸² Ils possèdent en effet une bonne stabilité chimique, une faible masse volumique, une faible résistivité électrique et une grande surface spécifique.

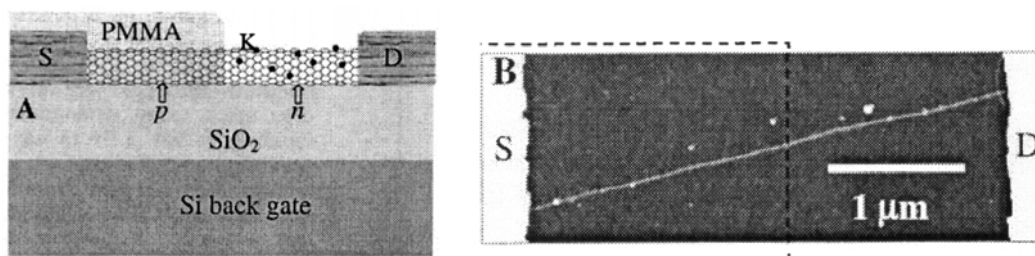


Figure 55. (A) Schéma d'une jonction p-n intratube : le SWNT est contacté par deux électrodes en Ni/Au.¹⁸⁰ La partie droite du nanotube a été dopée par du potassium en phase vapeur et se comporte donc comme un semiconducteur de type n. La partie gauche, protégée par un revêtement en PMMA, n'a pas été dopée et continue donc à être un semiconducteur de type p. (B) Image AFM du SWNT, avant recouvrement par le PMMA d'une moitié du tube. Les deux régions claires sont les électrodes et les pointillés indiquent la partie qui sera ensuite recouverte de PMMA.

5.4 Propriétés de capillarité

Nous avons souligné précédemment, parmi les propriétés de forme remarquables des nanotubes, la présence en leur centre d'un **canal lisse, droit et unidimensionnel**, lequel est accessible après une étape de coupure des tubes. Ce canal peut être vu comme un **réservoir** nanométrique, ce qui fut l'objet du paragraphe précédent, ou encore comme un **moule** ou un **réacteur**, c'est l'objet de ce paragraphe.

De 1992 à 2001, plus de 100 articles ont été publiés sur le thème du remplissage des nanotubes de carbone par des éléments solides pour constituer des **nanofils encapsulés**. La liste des compositions des nanofils synthétisés est longue : éléments purs (Pb, Bi, Sn, Mn, Cr, Fe, Ni, Co, Pd, Cu, etc.), oxydes (MoO_3 , SnO , CoO , V_2O_5 , GeO_2 , etc.), carbures (LaC_2 , SiC , TiC , etc.), sulfures (CrS_x , NiS_x , CrS_x , etc.), chlorures, nitrures, alliages. Le concept de base pour le remplissage est l'écoulement d'une phase liquide par capillarité à une température donnée, suivi d'une solidification lors du refroidissement. Ce concept est mis en œuvre dans deux types d'approches différentes : celle où un liquide est inséré dans un nanotube existant, et celle où le nanotube et son contenu croissent simultanément. Dans ce dernier cas, il n'y a pas bien entendu d'étape de coupure des tubes.

1. Les méthodes de type « *insertion d'un liquide* » sont basées :
 - soit sur **l'emploi direct de la capillarité** sans transformation chimique ;
 - soit sur l'utilisation de la capillarité avec des solutions contenant des réactifs, suivie d'une **réaction chimique confinée**.
2. Les méthodes de type « *croissance simultanée* » sont basées sur le principe de la formation simultanée des nanotubes enveloppes et du matériau encapsulé par un mécanisme de type catalytique. Dans cette catégorie peuvent être classées les méthodes suivantes : croissances par arc électrique, par ablation laser, par décomposition catalytique à partir de particules métalliques ou de métallocènes.

Le tableau ci-dessous indique quelques exemples pour chacune de ces techniques :

| méthode | exemple(s) |
|---------------------------------|--|
| <i>Insertion d'un liquide</i> | |
| Emploi direct de la capillarité | Pb , ¹⁸³ BiO_3 , ¹⁸⁴ V_2O_5 , ¹⁸⁵ MoO_3 , ¹⁸⁶ AgNO_3 , ¹⁸⁷ KI . ^{188,189} |
| Réaction confinée | SiC , ¹⁹⁰ Si_3N_4 , ¹⁹¹ GaP , ¹⁹² GeO_2 . ¹⁹³ |
| <i>Croissance simultanée</i> | |
| Décomposition de métallocène | Fe ^{194,195} |
| Arc électrique | Mn , ¹⁹⁶ Cr , ¹⁹⁷ Cu , ¹⁹⁸ Ge . ¹⁹⁸ |

Le remplissage des nanotubes monocouches par des cristaux quasi-unidimensionnels, de composition, taille et structure contrôlées constitue un domaine nouveau et encore peu exploré. Il peut être intéressant d'étudier **les effets du confinement sur les paramètres cristallins**. Par exemple, les paramètres de réseau de KI cristallisé à l'intérieur d'un SWNT sont sensiblement différents de ceux observés pour un cristal classique de KI.¹⁸⁸ Ceci est dû à une réduction de coordinence des ions de surface et à la proximité immédiate de la paroi interne du nanotube. La Figure 56. représente le cristal de KI obtenu à l'intérieur d'un nanotube monocouche de 1,4 nm de diamètre.¹⁸⁹

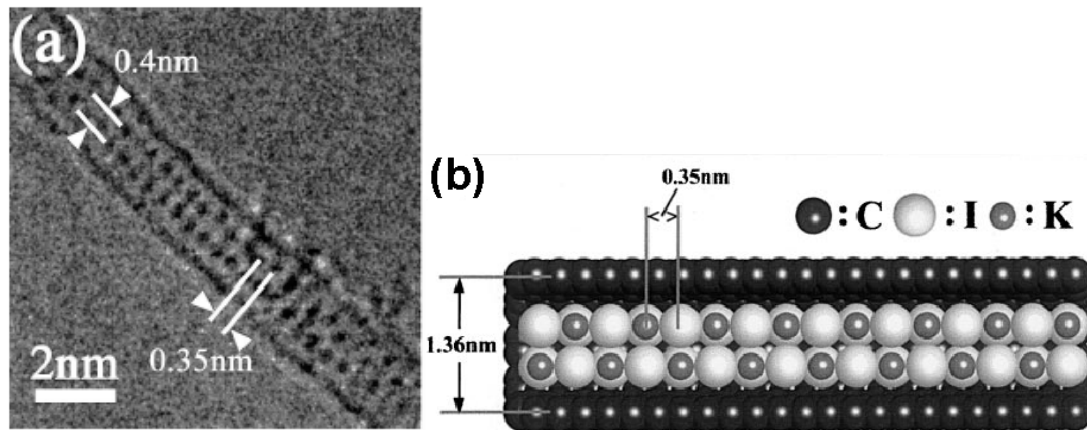


Figure 56. (a) Image MET d'un cristal de KI au sein d'un SWNT de 1,4 nm de diamètre.¹⁸⁹ Ce cristal ne comporte que deux rangées d'ions à peine. Chaque point noir sur l'image correspond à une paire K-I. Le trait continu délimitant le cristal correspond à la paroi du nanotube. (b) Modélisation du cristal observé en MET.

Applications :

La fabrication de fils conducteurs de taille nanométrique est un domaine de recherche important dans le secteur des nanotechnologies. Il existe encore peu de méthodes pour fabriquer des fils nanométriques qui soient longs, uniformes, stables et conducteurs.

5.5 Présentation du sujet

Si dans le paragraphe précédent c'est l'intérieur des nanotubes qui est utilisé en tant que moule, on peut également trouver dans la littérature des exemples où c'est **la surface externe des tubes qui entre en jeu**.

En utilisant la surface externe de nanotubes de carbone multicouches comme moule, des **bâtonnets nanométriques d'oxydes métalliques** (V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , IrO_2 , etc.) ont été synthétisés.¹⁹⁹ Le mode opératoire est le suivant :

1. Les MWNTs, synthétisés par arc électrique, sont purifiés par oxydation sous air (20 min, 700°C).
2. Une deuxième oxydation, en phase liquide (HNO_3 à reflux 24 h), permet de recouvrir largement la surface externe des MWNTs de carbones oxygénés, ce qui permet par la suite de faciliter l'adsorption des précurseurs de l'oxyde métallique.
3. Les MWNTs ainsi traités sont mis en contact avec une solution du précurseur de l'oxyde métallique (HVO_3 pour V_2O_5 , H_2WO_4 pour WO_3 , H_2MoO_4 pour MoO_3). Les

nanotubes sont ensuite retirés, l'excès de précurseur est lavé. Ils sont enfin séchés (100°C, 6 h) et calcinés à 450°C pour achever la formation de l'oxyde.

4. Une dernière étape de calcination sous air à 700°C permet de brûler le moule, c'est-à-dire le nanotube présent sous la couche d'oxyde.

Parmi les propriétés de forme remarquables des nanotubes, nous avons cité la chiralité de certains SWNTs, ceux qui ne sont ni armchair ni zigzag. Pour un MWNT, les différents feuillets graphitiques n'ont pas tous en général la même hélicité. Dans le cas présent, c'est la chiralité du feuillet le plus externe qui nous intéresse. En 1999 paraissait un article particulièrement intéressant de Balavoine et coll.²⁰⁰ relatant l'utilisation de la **surface externe de nanotubes de carbone multicouches comme support pour la cristallisation de protéines**.

Parmi les différentes techniques utilisées par la biologie structurale, l'étude de cristaux 2D de protéines par microscopie électronique s'est révélée être un outil très efficace. La cristallisation 2D de protéines a d'abord été réalisée sur des supports plans, mais l'utilisation d'un support cylindrique promettait un accès plus rapide à la structure 3D de la protéine. C'est pourquoi les travaux de Balavoine et coll. relatent des essais de cristallisation sur des MWNTs. Le protocole décrit est le suivant : les nanotubes utilisés comme support sont synthétisés par arc électrique et présentent une distribution de diamètres large, allant de 2 à 30 nm. Ils sont dispersés à l'aide d'ultrasons basse densité dans une solution aqueuse de méthanol (40 %v). La solution de la protéine à cristalliser (streptadivine en milieu aqueux tamponné à pH 8) est alors ajoutée à la dispersion de MWNTs. Le mélange est maintenu à température ambiante pendant 45 minutes, à l'issue desquelles l'échantillon de tubes est observé en microscopie électronique à transmission. La plupart des tubes observés sont recouverts de streptadivine et, parmi les tubes recouverts, quelques-uns présentent **une assemblée cristalline de protéines, s'enroulant de manière hélicoïdale autour du nanotube** (cf. Figure 57). Quelques faits marquants sont à souligner :

- Il existe un diamètre optimal de MWNT pour **l'auto-organisation** des streptadivines en un réseau cristallin hélicoïdal à deux dimensions (16 nm).
- D'autres conditions opératoires ont été essayées, en faisant varier la température, le temps d'incubation, le pH, la force ionique et la quantité de méthanol. Les meilleurs résultats furent obtenus avec une fraction de méthanol de 20 %v, inférieure à la fraction initialement choisie. Les auteurs avancent que le méthanol réduit la force de l'interaction hydrophobe existant entre le tube et les protéines, favorisant ainsi les interactions protéine↔protéine qui conduisent à l'auto-organisation.

Aucun lien n'a pu être établi entre l'angle chiral de la surface du MWNT support et l'angle observé pour l'assemblée hélicoïdale de protéines (est-ce le même ?). Cependant il semble bien que **c'est l'hélicité de la surface du nanotube support qui est à l'origine de l'hélicité de l'assemblée cristalline de streptadivines**.

Le premier objectif de notre étude a donc été d'étudier, par analogie, **les possibilités de transfert de l'hélicité d'un nanotube de carbone vers un solide**, et plus particulièrement **des nanotubes monocouches vers un solide mésoporeux**. Nous avons choisi de nous concentrer sur les SWNTs car la distribution de diamètres est beaucoup plus étroite que pour une assemblée de MWNTs, et aussi car ils se dispersent mieux en milieu liquide. Nous avons choisi enfin d'étudier les mésoporeux, car aucune synthèse d'oxyde mésoporeux à cavités chirales n'a encore été décrite.

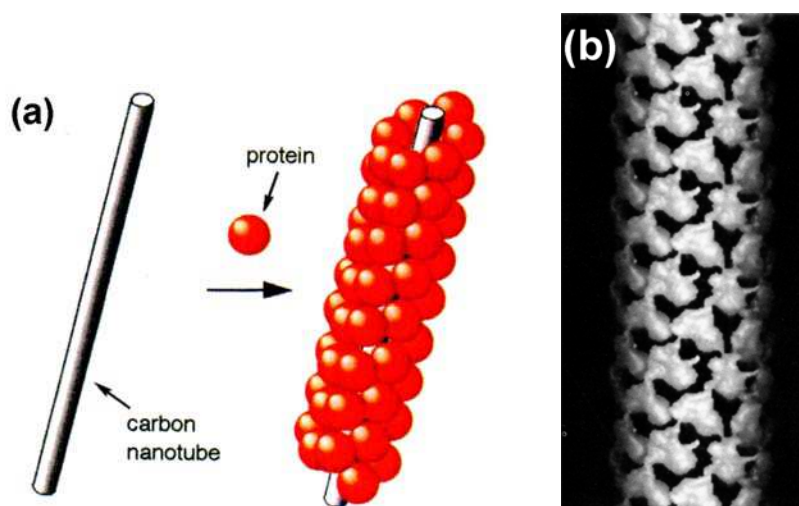


Figure 57. (a) Représentation schématique de la cristallisation hélicoïdale de protéines sur la surface externe d'un nanotube multicouche.²⁰⁰ (b) Modèle tridimensionnel de l'assemblée cristalline de streptadivines (obtenu d'après les images MET).

6 Nanotubes inorganiques

Le graphite s'est révélé être très flexible, formant des structures aussi variées que les fullerènes sphériques, les nanotubes, les oignons ou encore les schwarzites. Le graphite n'est qu'un exemple parmi d'autres de matériau lamellaire pouvant acquérir une certaine courbure. D'autres composés possèdent cette propriété et peuvent donner naissance à des nanotubes : le nitrure de bore,^{201,202,203} le disulfure de molybdène^{204,205} et le disulfure de tungstène.^{206,207,208,209} Ils possèdent également cette structure en nid d'abeille caractéristique du feuillet graphène et sont aussi capables de former des structures closes analogues à celles des fullerènes.

Références bibliographiques

- [1] Greenwood, Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1997, 2^{ème} édition, Butterworth Einmann.
- [2] J. E. Brady, J. R. Holman, *Fundamentals of Chemistry*, 1998, 3^{ème} édition, John Wiley & Sons, New York.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 1998, 5^{ème} édition, John Wiley & Sons, New York.
- [4] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes : properties, processing and applications*, 1993, Noyes Publications, Park Ridge.
- [5] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *American Scientist*, 1997, 85, 324.
- [6] **Nanotubes from carbon**, P. M. Ajayan, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 1787-1799.
- [7] <http://cnst.rice.edu/pics.html>
- [8] **C₆₀ : Buckminsterfullerene**, H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, 318, 162-163.
- [9] <http://www.nobel.se/announcement-96/chemistry96.html>
- [10] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Phys. Chem.*, 1984, 81, 3322.
- [11] A. D. J. Haymet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 319.

- [12] **Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells**, J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7780.
- [13] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354.
- [14] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature*, **1992**, 350, 600.
- [15] M. N. Regueiro, P. Monceau, J.-L. Hodeau, *Nature*, **1992**, 355, 237.
- [16] **Helical microtubules of graphitic carbon**, S. Iijima, *Nature*, **1993**, 354, 56.
- [17] **Large-scale synthesis of carbon nanotubes**, T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature*, **1992**, 358, 220.
- [18] **Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter**, S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, 363, 603.
- [19] **Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall**, D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*, **1993**, 363, 605.
- [20] S. Iijima, *J. Cryst. Growth*, **1980**, 5, 675.
- [21] **Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies**, H. W. Kroto, *Nature*, **1992**, 359, 670-671.
- [22] D. Ugarte, *Nature*, **1992**, 359, 707.
- [23] <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nttimeline.html>
- [24] <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html>
- [25] **Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique**, C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature*, **1997**, 388, 756-758.
- [26] **Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes**, A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **1996**, 273, 483-487.
- [27] A. J. Stones, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 128, 501.
- [28] **Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes**, W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, *Science*, **1996**, 274, 1701-1703.
- [29] **Aligned carbon nanotube films : production and optical and electronic properties**, W. A. de Heer, W. S. Bacsa, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forró, D. Ugarte, *Science*, **1995**, 268, 845-847.
- [30] **What is the chirality of singlewall nanotubes produced by arc discharge ? An electron diffraction study.**, L. Henrard, A. Loiseau, C. Journet, P. Bernier, *Synthetic Metals*, **1999**, 103, 2533-2536.
- [31] **Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes**, T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature*, 1 January **1998**, 391, 62-64.
- [32] **Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes**, J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, 1 January **1998**, 391, 59-61.
- [33] **Atomic structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes probed by scanning tunneling microscopy at room temperature**, A. Hassanien, M. Tokumoto, Y. Kumazawa, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, *App. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 3839-3841.
- [34] **Chromatography of carbon nanotubes**, G. S. Duesberg, W. Blau, H. J. Byrne, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2484-2485.
- [35] **Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes**, G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, **1998**, A 67, 117-119.

- [36] **Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents**, E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 4318-4322.
- [37] **Sidewall functionalization of carbon nanotubes**, M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *40*, 4002-4005.
- [38] **Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates**, J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. A. Walters, P. Boul, W. Lu, A. J. Rimer, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *303*, 125-129.
- [39] **Controlled deposition of carbon nanotubes on a patterned substrate**, K. H. Choi, J. P. Bourgoin, S. Auvray, D. Esteve, G. S. Duesberg, S. Roth, M. Burghard, *Surface Science*, **2000**, *462*, 195-202.
- [40] **Etude des nanotubes de carbone par spectroscopie Raman**, M. Lamy de la Chapelle, thèse de doctorat de l'Université de Nantes, octobre 1998, pages 39-40.
- [41] **Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes**, A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Science*, **1997**, *275*, 187-191.
- [42] **Optical properties of single-wall carbon nanotubes**, H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Met.*, **1999**, *103*, 2555-2558.
- [43] **Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts**, M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *326*, 351-357.
- [44] **Raman studies on single walled carbon nanotubes produced by the electric arc technique**, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, W. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, *Carbon*, **1998**, *36*, 705-708.
- [45] **Fluorination of single-wall carbon nanotubes**, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzier, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *296*, 188-194.
- [46] **Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : a bucky paper electrode**, J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6536-6542.
- [47] **Raman intensity of single-wall carbon nanotubes**, R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **1998**, *57*, 4145-4153. Received : 26 August 1997.
- [48] **Polarized Raman study of aligned multiwalled carbon nanotubes**, A. M. Rao, A. Jorio, M. A. Pimenta, M. S. S. Dantas, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 1820-1823.
- [49] **Polarized Raman study of single-wall semiconducting carbon nanotubes**, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Souza, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, A. M. Rao, R. Saito, C. Liu, H. M. Cheng, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 2617-2620.
- [50] **Polarized Raman spectra of single-wall carbon nanotubes mono-dispersed in channels of AlPO₄-5 in single crystals**, H. D. Sun, Z. K. Tang, J. Chen, G. Li, *Sol. State Comm.*, **1999**, *109*, 365-369.
- [51] **Fibers of aligned single-walled carbon nanotubes : polarized Raman spectroscopy**, H. H. Gommans, J. W. Alldredge, H. Tashiro, J. Park, J. Magnuson, A. G. Rinzier, *J. App. Phys.*, **2000**, *88*, 2509-2514.
- [52] **Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods**, R. Haggemueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzier, J. E. Fischer, K. I. Winey, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *330*, 219-225.

- [53] **Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes**, U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfänder, P. Bernier, C. Journet, C. Thomsen, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 294, 237-240.
- [54] **Far-infrared gaps in single-wall carbon nanotubes**, A. Ugawa, A. G. Rinzler, D. B. Tanner, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, R11 305-R11 308.
- [55] **Number of Raman- and infrared-active vibrations in single-walled carbon nanotubes**, O. E. Alon, *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, R201403. Received : 23 October 2000.
- [56] **Infrared reflectance of single-walled carbon nanotubes**, U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfänder, C. Journet, P. Bernier, C. Thomsen, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2506-2507.
- [57] **End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes**, M. A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 347, 8-12.
- [58] **Reversible sidewall functionalization of buckytubes**, P. J. Boul, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 310, 367-372.
- [59] **Absorption spectroscopy of single-walled carbon nanotubes : effects of chemical and electrochemical doping**, S. Kazaoui, N. Minami, H. Kataura, Y. Achiba, *Synth. Met.*, **2001**, 121, 1201-1202.
- [60] **Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco Process)**, I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 8297-8301.
- [61] **Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents ?**, J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *Chem. Commun.*, **2001**, 193-194.
- [62] **Electronic structures of single-walled carbon nanotubes determined by NMR**, X.-P. Tang, A. Kleinhammes, H. Shimoda, L. Fleming, K. Y. Bennoune, S. Sinha, C. Bower, O. Zhou, Y. Wu, *Science*, **2000**, 288, 492-494.
- [63] **¹³C NMR evidence for dynamics of nanotubes in ropes**, C. Goze Bac, S. Latil, L. Vaccarini, P. Bernier, P. Gaveau, S. Tahir, V. Micholet, R. Aznar, A. Rubio, K. Metenier, F. Beguin, *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, 100302.
- [64] **Purification and magnetic properties of carbon nanotubes**, S. Bandow, S. Asaka, X. Zhao, Y. Ando, *App. Phys. A*, **1998**, A 67, 23-27.
- [65] **Solution-phase EPR studies of single-walled carbon nanotubes**, Y. Chen, H. Hu, M. A. Hamon, J. Chen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 299, 532-535.
- [66] **Opening and purification of carbon nanotubes in high yields**, H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 275-276.
- [67] **Synthesis, purification and properties of carbon nanotubes**, H. Hiura, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **1995**, 267, 267-276.
- [68] **Novel chemistry of elemental carbon : graphite, fullerenes and nanotubes**, E. T. Mickelson, Rice University, Houston TX, March 1999, pages 126 et 128.
- [69] **Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes**, E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin, *Carbon*, **1999**, 37, 61-69.
- [70] **Fluorination of carbon nanotubes**, A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin, *Carbon*, **1997**, 35, 723-728.
- [71] **Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes : NEXAFS and vibrational spectroscopic studies**, A. Kuznetsova, I. Popova, J. T. Yates Jr., M. J. Bronikowski, C. B. Huffman, J. Liu, R. E. Smalley, H. H. Hwu, J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10699-10704.

- [72] **Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product and characterization**, A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodríguez-Macías, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *App. Phys. A*, **1998**, 67, 29-37.
- [73] L. Duclaux, K. Méténier, J. P. Salvetat, P. Lauginie, S. Bonnamy, F. Béguin, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **2000**, 340, 769.
- [74] **Structural characterization of nanotube fibers by X-Ray scattering**, P. Launois, A. Marucci, B. Vigolo, P. Bernier, A. Derré, P. Poulin, *J. Nanosci. Nanotech.*, **2000**, 1, 125-128.
- [75] **Structural anisotropy of magnetically aligned single-wall carbon nanotube films**, B. W. Smith, Z. Benes, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, R. E. Smalley, *App. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 663-665.
- [76] **Purification of single-wall carbon nanotubes**, Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, *Solid State Communications*, **1999**, 112, 35-37.
- [77] **Production of carbon nanotubes**, C. Journet, P. Bernier, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, **1998**, A 67, 1-9.
- [78] **Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases**, S. Farhat, M. Lamy de la Chapelle, A. Loiseau, C. D. Scott, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 9606.
- [79] **Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes**, J. M. Lambert, P. M. Ajayan, P. Bernier, J. M. Planeix, V. Brotons, B. Coq, J. Castaing, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 226, 364.
- [80] **Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method**, Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, L. Zhou, K. T. Yue, S. Zhang, *Carbon*, **1999**, 37, 1449-1453.
- [81] **Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts**, M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 326, 351-357.
- [82] **Single wall carbon nanotubes : two ways of production**, C. Journet, L. Alvarez, V. Micholet, T. Guillard, M. Lamy de la Chappelle, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, S. Lefrant, P. Bernier, D. Laplaze, G. Flamant, A. Loiseau, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2488-2489.
- [83] **Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization**, T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 243, 49-54.
- [84] **Single-walled carbon nanotubes produced by laser ablation under different inert atmospheres**, E. Muñoz, W. K. Maser, A. M. Benito, G. F. de la Fuente, M. T. Martínez, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2490-2491.
- [85] **Growth dynamics of single-wall carbon nanotubes synthesized by CO₂ laser vaporization**, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, R. Yamada, T. Ichihashi, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4346-4351.
- [86] **Ropes of single-wall carbon nanotubes**, R. E. Smalley, D. T. Colbert, T. Guo, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, *International Patent*, **13 March 1997**, international publication number WO 97/09272.
- [87] **Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties**, S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, H. Dai, *Science*, **1999**, 283, 512-514.
- [88] **Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts**, A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, S. Lazarescu, L. P. Biro, Ph. Lambin, P. A. Thiry, D. Bernaerts, J. B. Nagy, *App. Phys. A*, **1998**, A 67, 11-12.

- [89] **Catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from metal particles**, J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, 195-202.
- [90] **Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method**, J.-F. Colomer, C. Stephan, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 317, 83-89.
- [91] **Continuous production of aligned carbon nanotubes : a step closer to commercial realization**, *Chem. Phys. Lett.*, R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey, J. Chen, **1999**, 303, 467-474.
- [92] **Patterned growth and contact transfer of well-aligned carbon nanotube films**, S. Huang, L. Dai, A. W. H. Mau, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4223-4227.
- [93] G. G. Tibbets, C. A. Bernardo, D. W. Gorkiewicz, R. L. Alig, *Carbon*, **1994**, 32, 569.
- [94] G. G. Tibbets, D. W. Gorkiewicz, R. L. Alig, *Carbon*, **1993**, 31, 809.
- [95] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 293, 47.
- [96] **Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide**, P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 91-97.
- [97] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *Am. Sci.*, **1997**, 85, 324.
- [98] **Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide**, H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 260, 471-475.
- [99] **Mono-sized single-wall carbon nanotubes formed in channels of AlPO₄-5 single crystal**, Z. K. Tang, H. D. Sun, J. Wang, J. Chen, G. Li, *App. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 2287-2289.
- [100] **Synthesis and Raman characterization of mono-sized carbon nanotubes in one-dimensional channels of AlPO₄-5 crystals**, H. D. Sun, Z. K. Tang, G. Li, *App. Phys. A*, **1999**, 69, 381-384.
- [101] **Polarized Raman spectra of single-wall carbon nanotubes mono-dispersed in channels of AlPO₄-5 in single crystals**, H. D. Sun, Z. K. Tang, J. Chen, G. Li, *Sol. State Comm.*, **1999**, 109, 365-369.
- [102] **Polarized absorption spectra of single-walled 4 Å carbon nanotubes aligned in channels of an AlPO₄-5 single crystal**, Z. M. Li, Z. K. Tang, H. J. Liu, N. Wang, C. T. Chan, R. Saito, S. Okada, G. D. Li, J. S. Chen, N. Nagasawa, S. Tsuda, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 127401.
- [103] **Electrical transport properties of mono-dispersed single-wall carbon nanotubes formed in channels of zeolite crystal**, Z. K. Tang, H. D. Sun, J. Wang, *Physica B*, **2000**, 279, 200-203.
- [104] **Carbon nanotubes synthesised in channels of AlPO₄-5 single crystals : first X-Ray scattering investigations**, P. Launois, R. Moret, D. Le Bolloc'h, P. A. Albouy, Z. K. Tang, G. Li, J. Chen, *Solide State Communications*, **2000**, 116, 99-103.
- [105] **Formation route of carbon nanotubes in a gel matrix**, L. Ji, J. Lin, H. C. Zeng, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3466-3471.
- [106] **Large scale solar production of fullerenes and carbon nanotubes**, L. Alvarez, T. Guillard, G. Olalde, B. Rivoire, J. F. Robert, P. Bernier, G. Flamant, D. Laplace, *Synthetic Metals*, **1999**, 103, 2476-2477.
- [107] **Single wall carbon nanotubes : two ways of production**, C. Journet, L. Alvarez, V. Micholet, T. Guillard, M. Lamy de la Chappelle, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, S. Lefrant, P. Bernier, D. Laplace, G. Flamant, A. Loiseau, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2488-2489.

- [108] W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, P. J. F. Harris, *Nature*, **1995**, 377, 687.
- [109] **Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes**, Y. Gogotsi, J. A. Libera, M. Yoshimura, *J. Mater. Res.*, **2000**, 15, 2591-2594.
- [110] **Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration**, S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8839-8842.
- [111] **Purification procedures of carbon nanotubes**, L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet, P. Bernier, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2492-2493.
- [112] **Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes**, J. L. Zimmerman, R. K. Bradley, C. B. Huffman, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1361-1366.
- [113] **Purification of single-wall carbon nanotubes by using ultrafine gold particles**, E. Mizoguti, F. Nihey, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ichihashi, K. Nakamura, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 321, 297-301.
- [114] **Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration**, K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. R. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 282, 429-434.
- [115] B. Z. Tang, H. Xu, *Macromolecules*, **1999**, 32, 2569-2576.
- [116] **Purification and size-selection of carbon nanotubes**, J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forró, W. A. de Heer, A. Châtelain, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 827-831.
- [117] **Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration**, K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. R. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 282, 429-434.
- [118] **Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography**, G. S. Duesberg, M. Burghard, G. Philipp, S. Roth, *Chem. Comm.*, **1998**, 435-436.
- [119] G. Overney, W. Zhong, D. Tománek, *Z. Phys. D*, **1993**, 27, 93.
- [120] B. I. Yakabson, C. J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 2511.
- [121] M. M. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature*, **1996**, 381, 678.
- [122] **Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties**, M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 5552-5555.
- [123] M. B. Nardelli, B. I. Yakobson, J. Bernholc, *Phys. Rev. B*, **1998**, B 57, R4277.
- [124] **A recipe for strength**, P. Calvert, *Nature*, **1999**, 399, 210-211.
- [125] **Mechanical energy storage in carbon nanotube springs**, S. A. Chesnokov, V. A. Nalimova, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, J. E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 343-346.
- [126] **Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy**, H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature*, **1996**, 384, 147-150.
- [127] J. W. Mintmire, D. H. Robertson, C. T. White, *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, 54, 1835.
- [128] N. Hamada, S. I. Swada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, 1579.
- [129] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 60, 2204.
- [130] **Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀**, R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **1992**, 46, 1804.
- [131] P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Nature*, **1998**, 391, 466.
- [132] Y. K. Kwon, S. Saito, D. Tománek, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 13314.
- [133] **Optical properties of single-wall carbon nanotubes**, H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2555-2558.

-
- [134] **Trigonal warping effect of carbon nanotubes**, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **2000**, *61*, 2981-2990.
 - [135] **Physical properties of carbon nanotubes**, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *World Scientific*, **1998**.
 - [136] J. C. Charlier, T. W. Ebbesen, Ph. Lambin, *Phys. Rev. B*, **1996**, *53*, 11108.
 - [137] V. Meunier, L. Henrard, Ph. Lambin, *Phys. Rev. B*, **1998**, *57*, 2586.
 - [138] **Carbon nanotube intramolecular junctions**, Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, C. Dekker, *Nature*, **1999**, *402*, 273-276.
 - [139] **Crossed nanotube junctions**, M. S. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, P. L. McEuen, *Science*, **2000**, *288*, 494-497.
 - [140] J.-M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli, L.-O. Nilsson, *Solid State Electronics*, **2001**, *45*(6), 893.
 - [141] **Field emission from carbon nanotubes for displays**, J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, *Diamond and related materials*, **2000**, *9*, 1184-1189.
 - [142] **Nanotube molecular wires as chemical sensors**, J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science*, **2000**, *287*, 622-625.
 - [143] **Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes**, P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science*, **2000**, *287*, 1801-1804.
 - [144] **Carbon nanotube actuators**, R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science*, **1999**, *284*, 1340-1344.
 - [145] **Tables of physical and chemical constants**, G. W. C. Kaye, T. H. Laby, *16th ed.*, Longman, London, **1995**.
 - [146] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, *Carbon*, **1995**, *33*, 925.
 - [147] **Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes**, J. Hone, M. Whitney, A. Zettl, *Synth. Met.*, **1999**, *103*, 2498-2499.
 - [148] **Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes**, S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *84*, 4613-4616.
 - [149] **Single-wall carbon nanotubes for optical limiting**, L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *307*, 317-319 et *ibid* **1999**, *312*, 617.
 - [150] **Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions**, S. R. Mishra, H. S. Rawat, S. C. Mehendale, K. C. Rustagi, A. K. Sood, R. Bandyopadhyay, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *317*, 510-514.
 - [151] L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret, F. Hache, *IEEE J. of Quant. Elect.*, **2000**, *36*, 680.
 - [152] **Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes**, X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T. S. A. Hor, W. Ji, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*, 3632-3634.
 - [153] **Highly ordered carbon nanotubes arrays and IR detection**, J. M. Xu, *Infrared Physics & Technology*, **2001**, *42*, 485-491.
 - [154] **Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite**, P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, *Science*, **1994**, *265*, 1212-1214.
 - [155] **Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric field**, K. Bubke, H. Gnewuch, M. Hempstead, J. Hammer, M. L. H. Green, *App. Phys. Lett.*, **1997**, *71*, 1906-1908.
 - [156] K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama, *Jpn J. Appl. Phys. Part 2*, **1996**, *35*, L917.
 - [157] **Formation of single-wall carbon nanotube superbundles**, T. Gennett, A. C. Dillon, J. L. Alleman, K. M. Jones, F. S. Hasoon, M. J. Heben, *Chemistry of Materials*, **2000**, *12*, 599-601.

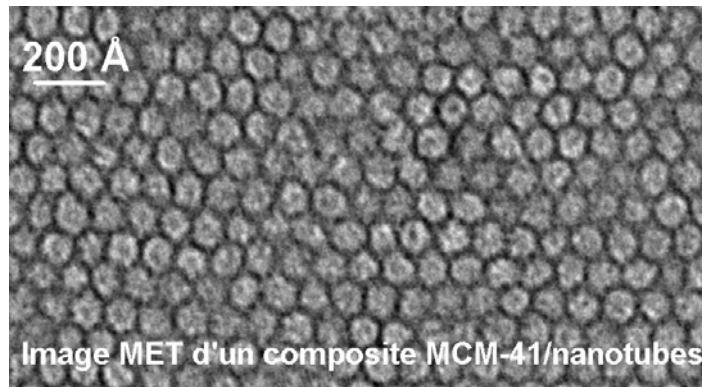
- [158] **Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube film**, J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, R. E. Smalley, *App. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 666-668.
- [159] **In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes**, D. A. Walters, M. J. Casavant, X. C. Qin, C. B. Huffman, P. J. Boul, L. M. Ericson, E. H. Haroz, M. J. O'Connell, K. Smith, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 338, 14-20.
- [160] **Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes**, B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science*, **2000**, 290, 1331-1334.
- [161] **Procédé d'obtention de fibres et de rubans macroscopiques à partir de particules colloïdales, et notamment de nanotubes de carbone**, Poulin Philippe, Vigolo Brigitte, Pénicaud Alain, Coulon Claude, brevet CNRS, n° de dépôt FR0002272, **23 février 2000**.
- [162] E. Anglaret, A. Righi, J. L. Sauvajol, P. Bernier, B. Vigolo, P. Poulin, *à paraître*.
- [163] **Physical adsorption of xenon in open single-wall carbon nanotubes : observation of a quasi-one-dimensional confined Xe phase**, A. Kuznetsova, J. T. Yates Jr., J. Liu, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 9590-9598.
- [164] M. Muris, N. Dufau, M. Bienfait, N. Dupont-Pavlovsky, Y. Grillet, J. P. Palmari, *Langmuir*, **2000**, 16, 7019.
- [165] **Where are the molecules adsorbed on single-walled carbon nanotubes ?**, M. Muris, N. Dupont-Pavlovsky, M. Bienfait, P. Zeppenfeld, *Surface Science*, **2001**, 492, 67-74.
- [166] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature*, **1997**, 386, 377-379.
- [167] **Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes**, Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *App. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 61-69.
- [168] **Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature**, C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *Science*, **1999**, 286, 1127-1129.
- [169] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, A. Quintel, G. S. Duesberg, Y.-M. Choi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, *App. Phys. A*, **2001**, 72, 129.
- [170] **Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium**, B. Gao, A. Kleinhammes, X. P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 307, 153-157.
- [171] **Controlling the electronic properties of single-wall carbon nanotubes by chemical doping**, E. Jouguelet, C. Mathis, P. Petit, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 318, 561-564.
- [172] C. Bower, S. Suzuki, K. Tanigaki, O. Zhou, *Appl. Phys. A*, **1998**, 67, 47.
- [173] **Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes**, E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin, *Carbon*, **1999**, 37, 61-69.
- [174] **Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes**, B. Gao, C. Bower, J. D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X. P. Tang, L. E. McNeil, Y. Wu, O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 327, 69-75.
- [175] **Resonance Raman scattering of Br₂ doped single-walled carbon nanotube bundles**, H. Kataura, Y. Kumazawa, N. Kojima, Y. Maniwa, I. Umez, S. Masubuchi, S. Kazama, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, Y. Achiba, *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, **2000**, 340, 757-762.
- [176] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature*, **1997**, 388, 257.
- [177] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature*, **1997**, 388, 255.
- [178] L. Grigorian, G. U. Sumanasekara, A. L. Loper, S. Fang, J. L. Allen, P. C. Eklund, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, R4195.

- [179] **Chemical doping of individual semiconducting carbon-nanotubes ropes**, M. Bockrath, J. Hone, A. Zettl, P. L. McEuen, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, *Phys. Rev. B*, **2000**, *61*, R10606-R10608.
- [180] **Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes**, C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai, *Science*, **2000**, *290*, 1552-1555.
- [181] **Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes**, E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin, *Carbon*, **1999**, *37*, 61-69.
- [182] **Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotubes electrodes**, K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J.-M. Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 387-395.
- [183] P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature*, **1993**, *361*, 333.
- [184] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature*, **1993**, *362*, 522.
- [185] P. M. Ajayan, O. Stéphan, Ph. Redlich, C. Colliex, *Nature*, **1995**, *375*, 564.
- [186] Y. K. Chen, M. L. H. Green, S. C. Tang, *Chem. Commun.*, **1996**, 2489.
- [187] D. Ugarte, A. Châtelain, W. A. de Heer, *Science*, **1996**, *274*, 1897.
- [188] **Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within single-walled carbon nanotubes**, R. R. Meyer, J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, A. I. Kirkland, M. C. Novotny, S. R. Bailey, J. L. Hutchison, M. L. H. Green, *Science*, **2000**, *289*, 1324-1326.
- [189] **Two layer 4:4 co-ordinated KI crystals grown within single-walled carbon nanotubes**, J. Sloan, M. C. Novotny, S. R. Bailey, G. Brown, C. Xu, V. C. Williams, S. Friedrichs, E. Flahaut, R. L. Callender, A. P. E. York, K. S. Coleman, M. L. H. Green, R. E. Dunin-Borkowski, J. L. Hutchison, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *329*, 61-65.
- [190] **Continuous synthesis and characterization of silicon carbide nanorods**, W. Han, S. Fan, Q. Li, W. Liang, B. Gu, D. Yu, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *265*, 374.
- [191] **Synthesis of silicon nitride using carbon nanotube as a template**, W. Han, S. Fan, Q. Li, B. Gu, X. Zhang, D. Yu, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *71*, 2271-2273.
- [192] **Synthesis of gallium phosphide nanorods**, C. Tang, S. Fan, M. Lamy de la Chapelle, H. Dang, P. Li, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1346-1348.
- [193] **Synthesis of GeO₂ nanorods by carbon nanotubes template**, Y. Zhang, J. Zhu, Q. Zhang, Y. Yan, N. Wang, X. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *317*, 504-509.
- [194] C. N. R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.*, **1998**, *15*, 1525.
- [195] N. Grobert, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, P. Redlich, M. Rühle, R. Escudero, F. Morales, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*, 3363.
- [196] P. M. Ajayan, C. Colliex, J. M. Lambert, P. Bernier, L. Barbedette, M. Tencé, O. Stéphan, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, *72*, 1722.
- [197] N. Demoncy, O. Stéphan, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau, H. Pascard, *Eur. Phys. J. B*, **1998**, *4*, 147.
- [198] **Synthesis of carbon-encapsulated nanowires using polycyclic aromatic hydrocarbon precursors**, J. Y. Dai, J. M. Lauerhaas, A. A. Setlur, R. P. H. Chang, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *258*, 547.
- [199] **Synthesis of metal oxide nanorods using carbon nanotubes as templates**, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2115-2119.
- [200] **Helical crystallization of proteins on the carbon nanotubes : a first step towards the development of new biosensors**, F. Balavoine, P. Schultz, C. Richard, V. Mallouh, T. W. Ebbesen, C. Mioskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 1912-1915.

- [201] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science*, **1995**, 269, 966.
- [202] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, H. Pascard, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 4737.
- [203] M. Terrones, W. K. Hsu, H. Terrones, J. P. Zhang, S. Ramos, J. P. Hare, R. Castillo, K. Prassides, A. K. Cheetham, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 259, 568.
- [204] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature*, **1992**, 360, 444.
- [205] L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne, *Nature*, **1991**, 365, 113.
- [206] Y. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5362-5367.
- [207] Y. Feldman, E. Wasserman, D. L. Srolovitz, R. Tenne, *Science*, **1995**, 267, 222-225.
- [208] **Production of WS₂ nanotubes by an activation method**, E. B. Mackie, D. H. Galvan, E. Adem, S. Talapatra, G. Yang, A. D. Migone, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 495-498.
- [209] **WS₂ nanotube bundles and foils**, R. Rosentsveig, A. Margolin, Y. Feldman, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 471-473.

Chapitre 2 : Synthèse de composites MCM-41/SWNTs

| | |
|--|------------|
| 1 Introduction et objectifs..... | 69 |
| 1.1 Utilisation de mésophases organiques comme agents structurants dans la synthèse de matériaux inorganiques..... | 69 |
| 1.2 Objectif de notre étude | 70 |
| 1.3 Les mésoporeux de type MCM-41 | 72 |
| 1.4 Mécanismes de synthèse..... | 73 |
| 1.4.1 Mécanisme d'auto-assemblage coopératif | 73 |
| 1.4.2 Classification des différentes voies de synthèse | 74 |
| 2 Détermination des conditions de synthèse | 74 |
| 2.1 Stabilité des dispersions aqueuses de nanotubes | 75 |
| 2.2 Essais préliminaires | 77 |
| 2.2.1 Voie $S^{+}T^{-}$ en milieu basique | 79 |
| 2.2.2 Voie $S^{0}T^{0}$ en milieu acide | 79 |
| 2.2.3 Voie $S^{0}T^{0}$ en milieu neutre | 79 |
| 2.2.4 Voie $S^{+}T^{-}$ en milieu neutre | 79 |
| 2.3 Conclusions des essais préliminaires..... | 80 |
| 3 Composites MCM-41 / SWNTs..... | 81 |
| 3.1 Synthèse et traitement des composites | 81 |
| 3.2 Observations en microscopies électroniques | 83 |
| 3.2.1 Microscopie à balayage | 83 |
| 3.2.2 Microscopie à transmission..... | 85 |
| 3.3 Caractérisation par diffraction des rayons X | 90 |
| 3.4 Caractérisation par diffusion Raman..... | 94 |
| 3.4.1 Introduction | 94 |
| 3.4.2 Bande D..... | 95 |
| 3.4.3 Modes radiaux | 95 |
| 3.4.4 Effet thermique..... | 97 |
| 3.5 Caractérisation par adsorption de gaz | 98 |
| 3.5.1 Isotherme de PM5 et PM7 calcinés..... | 98 |
| 3.5.2 Evaluation du « taux de remplissage » de PM7 | 99 |
| 3.5.3 Isotherme de PM7 extrait | 100 |
| 4 Conclusions et perspectives | 101 |
| 4.1 Caractérisation des composites formés..... | 101 |
| 4.2 Emploi d'autres types de nanotubes..... | 102 |
| Références bibliographiques | 103 |



1 Introduction et objectifs

1.1 Utilisation de mésophases organiques comme agents structurants dans la synthèse de matériaux inorganiques

En 1992, Kresge et coll. décrivent l'autoassemblage d'espèces inorganiques et de tensioactifs organiques en des matériaux ordonnés présentant une périodicité à l'échelle nanométrique.^{1,2} Depuis ces premiers travaux, **l'utilisation de phases cristal-liquide organiques comme moule pour la synthèse de matériaux inorganiques structurés à l'échelle mésoscopique (mésostructurés)** est devenue un domaine de recherche en forte expansion. Les composites ordonnés qui en résultent sont issus de la formation d'une matrice inorganique rigide après condensation de précurseurs inorganiques au sein d'un cristal-liquide lyotrope (cf. Figure 1).

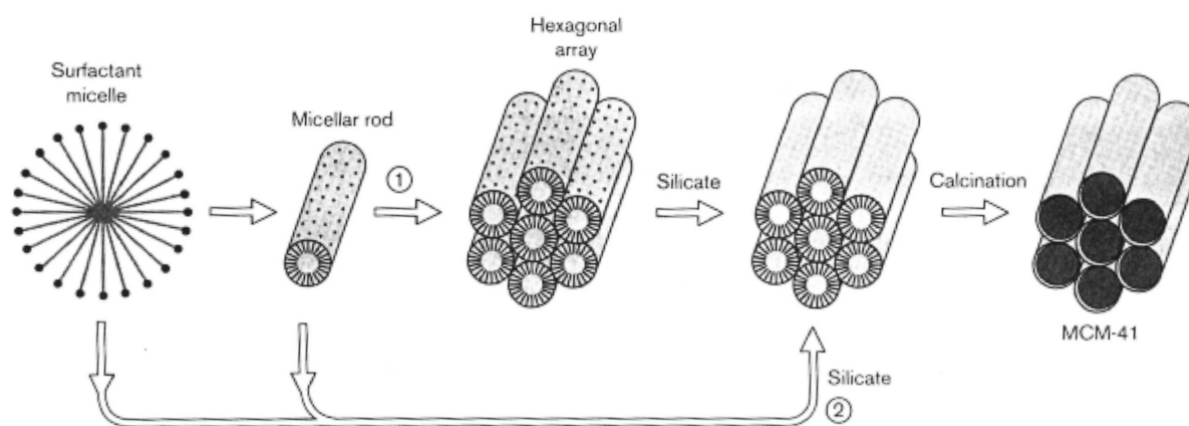


Figure 1. Représentation schématique du mécanisme de synthèse d'un matériau mésostructuré par une phase organisée de tensioactifs cationiques.² Deux mécanismes sont proposés par les auteurs pour expliquer la formation d'un matériau de symétrie hexagonale 2D. Le premier, noté ①, avance la formation d'une phase hexagonale de tensioactif préalablement à la condensation des précurseurs de la matrice inorganique (un aluminosilicate). Le deuxième, noté ②, suppose que c'est l'ajout des précurseurs à la solution micellaire de tensioactifs qui provoque la structuration des micelles en une phase hexagonale. La calcination du tensioactif permet d'obtenir un matériau poreux dont les pores constituent l'empreinte (ou *template*) de la phase organisée (ou *mésophase*) de tensioactifs.

Une grande variété de matériaux ont été ainsi préparés par la suite, en modifiant :

- la nature du cristal-liquide lyotrope organique (tensioactifs neutres^{3,4} ou chargés,^{5,6} copolymères blocs amphiphiles^{7,8}) ;
- la structure du cristal-liquide (hexagonale 3D, cubique, lamellaire) ;¹⁻⁸
- la composition de la matrice inorganique (oxydes et phosphates du groupe principal,^{9,10} oxydes de métaux de transition et de terres rares,^{11,12,13,14,15,16,17} chalcogénures de métaux de transition¹⁸).

De plus, il est souvent possible d'enlever l'agent structurant organique du composite pour produire ainsi des **matériaux à porosité ordonnée**. Le diamètre des pores est de 25 à 100 Å, c'est-à-dire dans le domaine de la **mésoporosité** (cf. Annexe C). Ces matériaux combinent une surface spécifique importante, des tailles de pores supérieures à celles rencontrées dans les zéolithes conventionnelles (matériaux microporeux cristallisés) et une organisation des pores bien établie. Ils présentent ainsi un grand intérêt :

- pour des applications en catalyse,^{19,20,21}

- pour la séparation par exclusion stérique de grosses molécules,^{22,23}
- pour la dépollution des eaux (rétention des métaux lourds),²⁴
- comme structure hôte pour des espèces biologiquement,²⁵ électriquement²⁶ ou optiquement actives.^{27,28}

Cependant, dans beaucoup de ces applications, ces matériaux sont inutilisables s'ils sont synthétisés sous forme de poudre, ce qui est souvent le cas. Les monodomains sont en effet dans ce cas de petite taille ($\sim 1 \mu\text{m}$). C'est pourquoi de nombreuses recherches portent depuis quelques années sur **la mise en forme des matériaux mésoporeux**. Par exemple, pour les applications en chromatographie ou en ultrafiltration, il est particulièrement important d'avoir les axes des pores orientés perpendiculairement à la surface du liquide.

De nombreux efforts ont permis l'élaboration de matériaux poreux avec de larges domaines macroscopiquement orientés sous forme de monolithes,^{29,30,31,32,33} de films,^{34,35,36,37} de fibres,^{38,39} ou encore de sphères.⁴⁰

Le nom donné par ses découvreurs aux premiers oxydes mésoporeux synthétisés fut *MCM-41*, de l'anglais *Mobil Composition of Material*. Il s'agissait d'aluminosilicates dont les mésopores ($\varnothing \approx 40 \text{ \AA}$) s'arrangeaient suivant une **géométrie hexagonale 2D**. Par extension, tout matériau mésoporeux présentant cette géométrie fut par la suite nommé MCM-41.

1.2 Objectif de notre étude

Les tensioactifs utilisés pour synthétiser des matériaux mésostructurés sont parfois utilisés comme vecteurs pour l'insertion de substances hydrophobes dans le composite mésostructuré.⁴¹ La première publication sur la synthèse de mésoporeux relatait déjà l'augmentation de la taille des mésopores par ajout de 1,3,5-triméthylbenzène,^{1,2} une molécule aromatique s'insérant dans le cœur hydrophobe des micelles et les faisant ainsi gonfler (cf. Figure 2). Du fait de la nature hydrophobe des nanotubes monocouches et de leur capacité à se recouvrir de tensioactif (c'est ce qui explique la stabilité des dispersions aqueuses de nanotubes), nous avons décidé, par analogie, **d'utiliser l'ensemble {nanotubes+tensioactif} pour synthétiser un composite mésostructuré** (cf. Figure 3).

Les motivations pour une telle étude sont les suivantes :

1. On espère **transférer l'hélicité des nanotubes monocouches à la matrice inorganique**, via les molécules de tensioactif. Après calcination de l'agent structurant, c'est-à-dire l'ensemble {nanotubes+tensioactif}, il resterait un matériau poreux possédant des mésopores à surface chirale. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, il s'agit de la principale motivation.
2. Du fait de la **très forte anisotropie des SWNTs**, on peut s'attendre à des effets sur la structuration du composite mésostructuré, on pourrait observer notamment une **augmentation de la taille des monodomains**.
3. Parmi la littérature portant sur les composites avec des nanotubes monocouches, aucun composite incluant des tubes isolés n'a été rapporté. Notre objectif étant d'inclure un nanotube par mésopore, nous disposerions bien, en cas de succès, d'un **composite ne comportant que des tubes isolés**.

Nous visons plus particulièrement la synthèse d'un matériau de type MCM-41. En effet, **la géométrie hexagonale 2D est celle qui est obtenue par empilement de tubes de même diamètre**, ce qui est presque le cas pour les SWNTs (cf. Figure 4). C'est donc plutôt une

géométrie hexagonale 2D qui est attendue pour le composite mésostructuré. En outre, il existe un grand nombre de synthèses de MCM-41 : en sol-gel, par voie hydrothermale, à des températures et des pH variées, avec des oxydes divers et une taille de pores modulable entre 25 Å et 100 Å. On espère donc trouver dans la littérature des conditions de synthèse qui puissent s'adapter aux exigences particulières que requiert l'emploi de nanotubes.

La faisabilité d'un tel projet se révèle a priori très problématique :

- **Deux transferts de chiralité**, nanotube → tensioactif et tensioactif → matrice inorganique, doivent se produire.
- En admettant que ces deux transferts aient lieu, il se pose tout de même le problème de la **distribution des chiralités** dans les échantillons utilisés. Il n'existe à l'heure actuelle aucune méthode de production, et de purification, permettant d'obtenir préférentiellement une chiralité donnée de SWNTs.
- Les SWNTs **ne sont pas solubles**, ce qui pose de gros problèmes d'homogénéité des composites formés. Ils ont en outre une très forte capacité à rester en **fagots**. Il semble donc difficile de pouvoir insérer un nanotube par mésopore.
- Les précédents en matière d'orientation de nanotubes (cf. Chapitre 1) font tous état d'un alignement par écoulement ou sous champ (électrique ou magnétique). L'**auto-organisation** des nanotubes en une phase hexagonale 2D semble donc problématique.
- La pureté des échantillons de nanotubes est médiocre. On peut supposer que les **impuretés** (oignons de carbone, catalyseur et carbone amorphe), en s'adsorbant sur les parois des tubes, risquent de constituer une entrave à la structuration du composite.

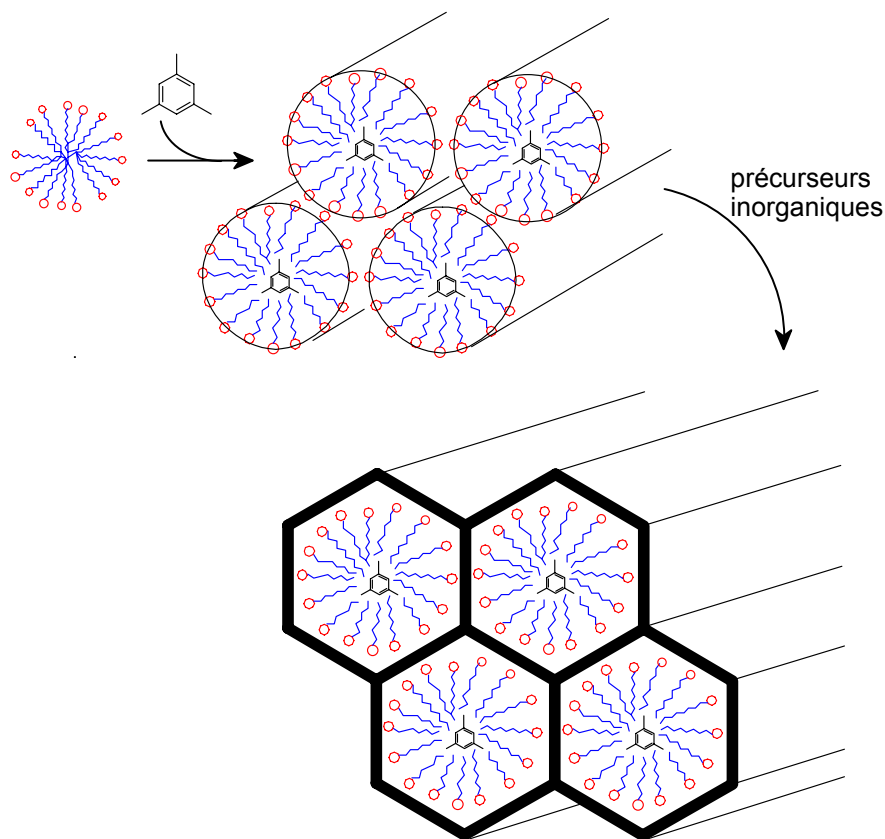


Figure 2. Représentation schématique du processus d'insertion d'une substance hydrophobe, en l'occurrence le 1,3,5-triméthylbenzène, dans le cœur hydrophobe des micelles de tensioactif. Au final, le composé hydrophobe est inséré dans le composite mésostructuré. Une telle synthèse a été décrite par Beck et coll. ²

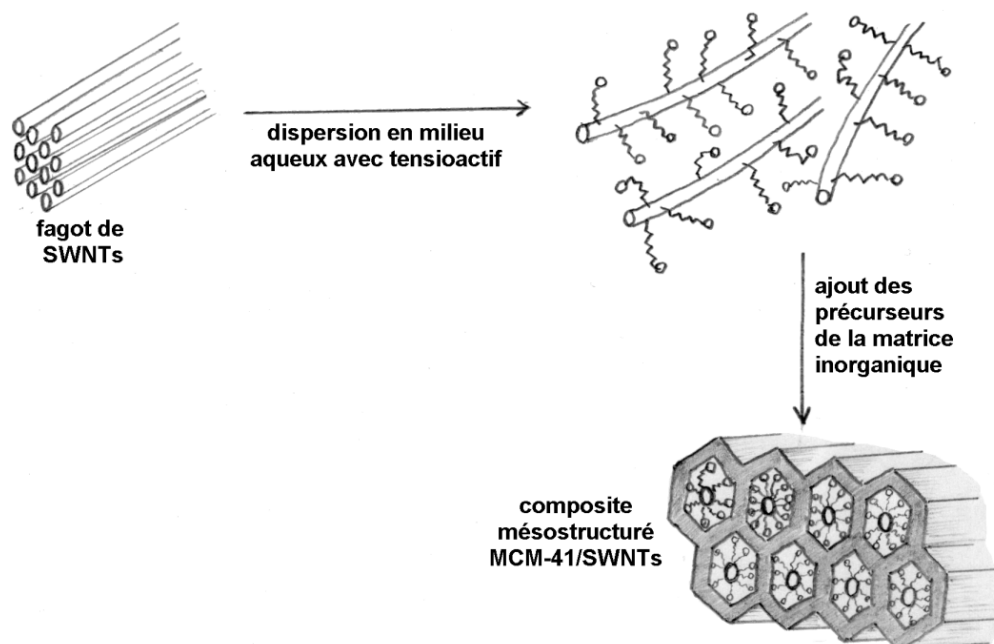


Figure 3. Schématisation de l'objectif poursuivi : après dispersion des nanotubes en milieu aqueux (ils sont représentés recouverts de molécules de tensioactif), les précurseurs de la matrice inorganique sont ajoutés. Le composite final espéré présente une géométrie hexagonale 2D, c'est-à-dire de type MCM-41.

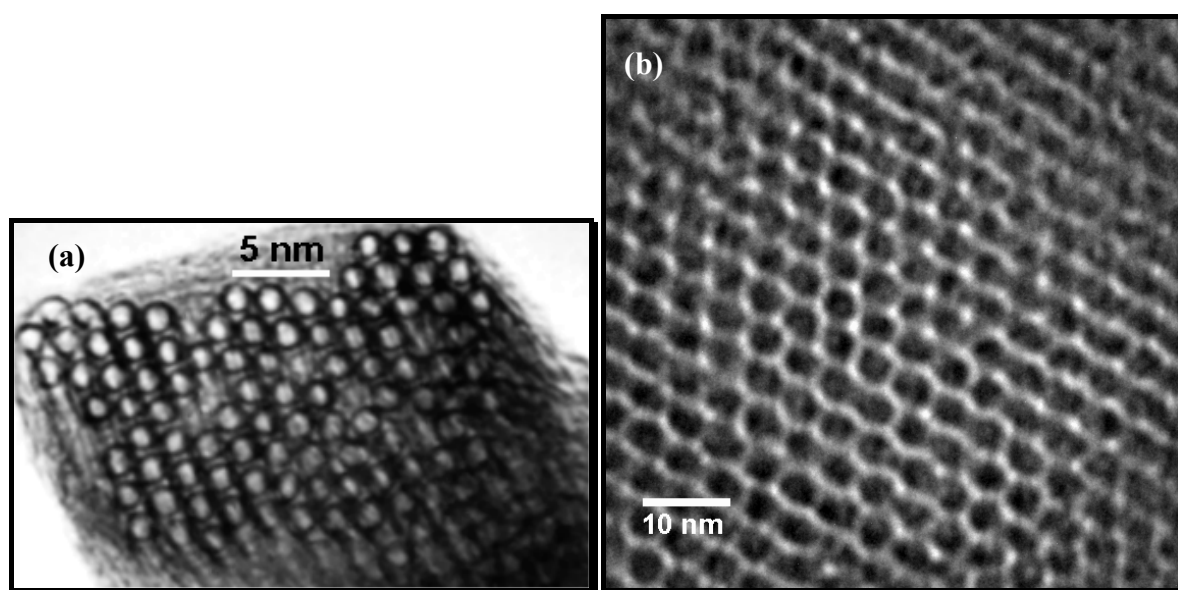


Figure 4. Analogie structurale entre un empilement de nanotubes monocouches et un mésoporeux de type MCM-41. Les figures représentent les images MET de deux coupes transversales : en (a), celle d'un fagot de SWNTs produits par ablation laser (réf. ⁴²) ; en (b), celle d'un de nos aluminosilicates mésoporeux de type MCM-41 (H9000NAR, 300 kV, 150 k).

1.3 Les mésoporeux de type MCM-41

La phase MCM-41 présente une structure caractéristique avec un arrangement hexagonal 2D de mésopores. Un tel arrangement se traduit en **diffraction de rayons X sur poudre** par des pics de diffraction qui peuvent être indexés en symétrie hexagonale (cf. Figure 5). Le pic le plus intense donne d_{100} , qui est reliée à la distance D centre à centre entre deux pores (environ

40 Å) : $d_{100} = D \times \sin 120^\circ$. Il faut noter que c'est l'arrangement périodique des mésopores qui donne lieu à un signal de diffraction, et non la matrice inorganique. Cette dernière est en effet constituée d'un oxyde amorphe.

Après avoir enlevé l'agent structurant, la surface BET d'un échantillon bien ordonné est de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. L'**isotherme d'adsorption-désorption** présente une allure caractéristique, de type IV (Annexe G), avec une marche pour des valeurs de pressions relatives P/P_0 proches de 0,4, indiquant une distribution en tailles de pores étroite et centrée sur 40 Å (cf. Figure 6). Selon le tensioactif utilisé, selon l'emploi ou non d'un agent de gonflement (substance accroissant la taille des micelles, comme sur la Figure 2) et les conditions de synthèse, la taille des pores peut être ajustée entre 25 et 100 Å.

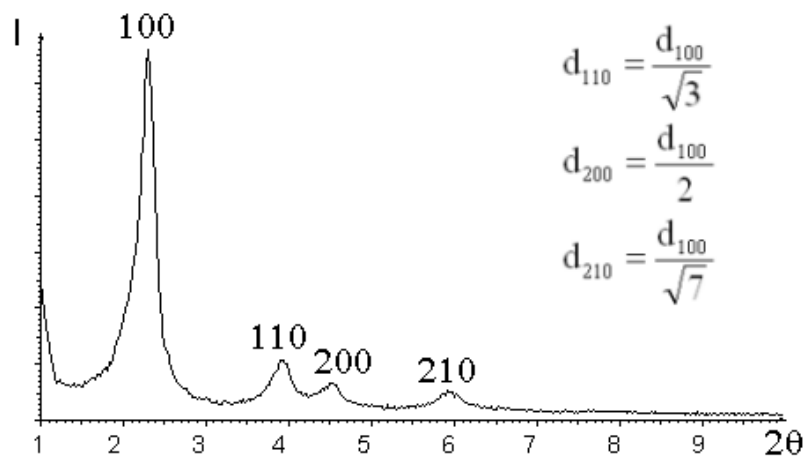


Figure 5. Diffractogramme de rayons X sur poudre d'un silicate mésoporeux de type MCM-41. Les relations existant entre les différentes distances inter-réculaires sont également indiquées.

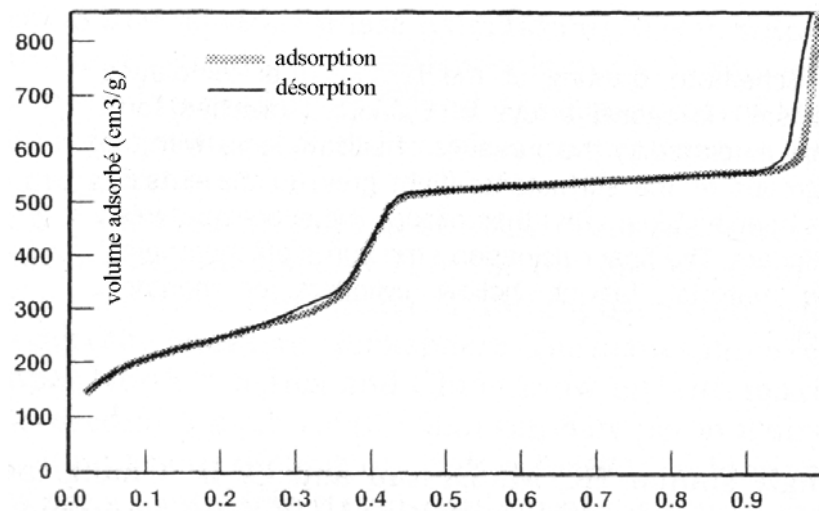


Figure 6. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote d'un silicate mésoporeux de type MCM-41.

1.4 Mécanismes de synthèse

1.4.1 Mécanisme d'auto-assemblage coopératif

Le mécanisme proposé dans la Figure 1 est appelé '*liquid crystal templating*', ou moulage par un cristal-liquide. Il repose sur la similitude de comportement entre des molécules de tensioactif dans l'eau et en présence de précurseurs inorganiques. Ce mécanisme est conforté par l'existence d'une corrélation entre la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif et la taille des pores obtenus, d'une part, entre la concentration du tensioactif et la nature de la mésophase, d'autre part. La voie ① de la Figure 1 propose une organisation préalable de la phase cristal-liquide du tensioactif autour de laquelle les espèces inorganiques se condensent. Des études ont montré qu'un tel mécanisme est peu probable dans la mesure où il est possible d'obtenir de tels matériaux en partant de concentrations en tensioactif inférieures à la concentration micellaire critique. La voie ② repose sur **l'auto-assemblage coopératif de la phase minérale et de la phase organique**. A ce jour, de nombreuses études^{5,6,43,44} visant à préciser cette association ont permis d'apporter quelques réponses mais le détail de la formation de ces matériaux reste encore très discuté. La difficulté provient du grand nombre de paramètres qui régissent **les interactions à l'interface entre les phases organique et inorganique**.

1.4.2 Classification des différentes voies de synthèse

Les premières synthèses d'aluminosilicates réalisées au sein de Mobil s'effectuaient en milieu basique, en présence d'un agent structurant cationique, le CTAB (S^+). Dans de telles conditions, les précurseurs de silice sont sous forme anionique (I^-) et l'interaction à l'interface à la base de l'association est **électrostatique, notée $S^+ I^-$** (S comme agent Structurant et I comme précurseur Inorganique). Avec un tensioactif anionique et un précurseur inorganique cationique, on peut envisager une **interaction $S^- I^+$** . Dans certains cas, cette interaction est indirecte car un contre-ion (X) intervient dans le processus, il s'agit alors des voies $S^+ X^- I^+$ ou $S^- X^+ I^-$.^{5,6}

Des publications font état d'autres interactions, moins fortes que l'interaction électrostatique, comme la **liaison hydrogène**.^{4,45} C'est le cas lorsque l'agent structurant est neutre (S^0), telle qu'une alkylamine, ainsi que le précurseur inorganique (I^0). Il s'agit alors de la **voie de synthèse $S^0 I^0$** . Enfin, la possibilité d'obtenir des matériaux mésostructurés à partir de précurseurs liés de manière covalente à l'agent structurant existe également (voie S-I).^{46,47,14}

Le tableau ci-dessous résume les différentes voies de synthèse :

| interaction | agent structurant | précurseur inorganique | mécanisme |
|-------------------------------------|-------------------|------------------------|---------------|
| électrostatique (voie directe) | cationique | anionique | $S^+ I^-$ |
| | anionique | cationique | $S^- I^+$ |
| électrostatique (voie indirecte) | cationique | cationique | $S^+ X^- I^+$ |
| | anionique | anionique | $S^- X^+ I^-$ |
| liaison hydrogène | neutre | neutre | $S^0 I^0$ |
| liaison covalente | neutre | neutre | S-I |

2 Détermination des conditions de synthèse

2.1 Stabilité des dispersions aqueuses de nanotubes

Du fait du caractère insoluble des nanotubes, nous serons confrontés dans nos essais de synthèse au problème de la stabilité des dispersions de nanotubes. Nous avons choisi d'effectuer ces essais en milieu aqueux car :

- bon nombre de synthèses de MCM-41 sont décrites dans l'eau ;
- la stabilité des dispersions aqueuses de SWNTs en présence de tensioactifs sont bonnes (par rapport, notamment, aux stabilités dans les solvants organiques).

Dans ce cas, le **tensioactif jouera un double rôle** :

- il assurera la **stabilité de la dispersion** de nanotubes,
- il constituera **l'interface** entre le nanotube (hydrophobe) et la matrice inorganique en croissance (hydrophile).

Avant d'aborder les premiers essais réalisés, rappelons quelques éléments sur la stabilité des dispersions aqueuses de nanotubes.

D'après une publication de Bonard et coll.,⁴⁸ « *une solution de nanotubes et de nanoparticules dans un solvant peut être vue comme un **colloïde**, c'est-à-dire un système consistant en une phase dispersée au sein même d'une autre phase, cette dernière constituant le milieu de dispersion (le solvant)* ». Il arrive fréquemment que les termes "**dispersion**" (au lieu de "solution") ou "suspension" soient employés. En effet, une solution désigne plutôt un milieu monophasique. On parle alors de "dispersion (ou suspension) colloïdale". Les nanotubes exercent entre eux, et avec les nanocapsules, des forces de van der Waals **attractives**. Ces forces expliquent, entre autres, la formation des fagots. Pour contrebalancer ces forces attractives et donner ainsi à une dispersion de nanotubes une certaine stabilité, on fait intervenir des forces **répulsives** (électrostatiques ou stériques par exemple), par ajout d'un **tensioactif**. Ces forces expliquent la stabilité cinétique des dispersions colloïdales de nanotubes (stabilité de quelques minutes à plusieurs mois, suivant la nature du milieu de dispersion). Prenons l'exemple des dispersions de nanotubes en milieu aqueux en présence de SDS (tensioactif anionique) : pour une concentration donnée de nanotubes (0,35 %w), faisons varier la concentration en SDS :

- A faible concentration de SDS (inférieure à 1 %w), il n'y a pas suffisamment de tensioactif pour recouvrir tous les fagots et assurer ainsi une répulsion optimale des fagots entre eux. Il y a **agrégation par dilution** (cf. Figure 7).

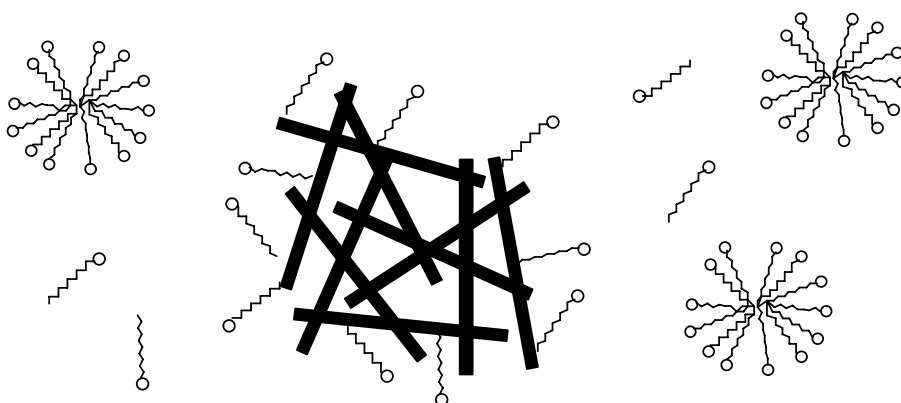


Figure 7. A concentrations en SDS faibles, les fagots sont peu couverts, on observe la présence d'agrégats compacts.

- Pour une concentration en SDS de 1 %w, les conditions sont optimales : ⁴⁹ il y a suffisamment de SDS pour assurer une **bonne répulsion entre les fagots** (cf. Figure 8), d'où une très bonne métastabilité de la dispersion (stabilité cinétique > 1 an).

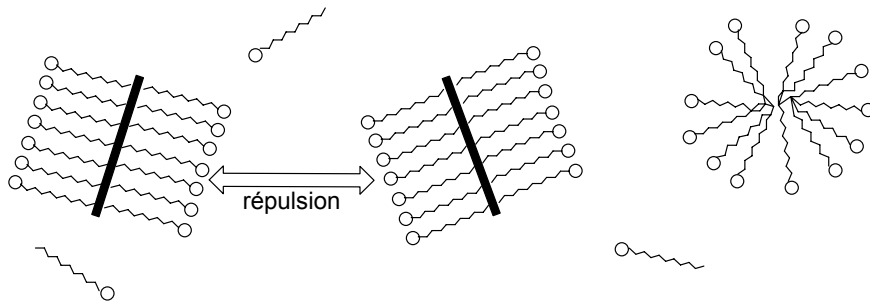


Figure 8. A la concentration optimale (1 %w de SDS, soit 4,3 c.m.c.), les fagots sont bien recouverts de tensioactif, d'où une métastabilité optimale.

- A une forte concentration en SDS (supérieure à 1 %w), les micelles de SDS en excès (c'est-à-dire non associé aux nanotubes) exercent une pression osmotique sur les objets dispersés (nanotubes ou nanoparticules). Des micelles ne peuvent pas s'insérer entre deux fagots trop proches l'un de l'autre. La pression osmotique n'est alors plus compensée dans l'espace entre les deux fagots, d'où une attraction effective qui peut mener à l'aggrégation des deux fagots (cf. Figure 9). Il y a dans ce cas **agrégation par déplétion**.⁴⁸

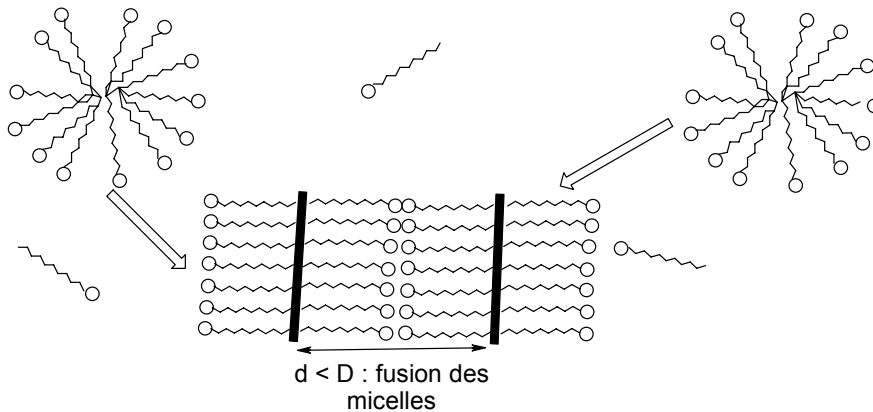


Figure 9. Aux concentrations supérieures à 1 %w, les SDS exercent une pression osmotique sur les fagots dispersés. Si la distance d entre deux fagots devient inférieure au diamètre D d'un micelle, il se crée une attraction effective. Il y a alors agrégation par déplétion.

En conclusion, on peut dégager les **paramètres influençant la stabilité des dispersions aqueuses** de nanotubes :

- ① Les **concentrations en nanotubes et en tensioactif** : Pour une concentration donnée en nanotubes, il existe une concentration optimale en tensioactif.
- ② La **nature du tensioactif** : Plus forte est la répulsion entre les nanotubes dispersés et meilleure est la stabilité de la dispersion. Des tensioactifs ioniques sont donc plus efficaces que des neutres car aux répulsions stériques s'ajoutent les répulsions coulombiennes.
- ③ Les **espèces ioniques** présentes dans la solution : L'ajout d'espèces ioniques nuit à la stabilité de la dispersion. En effet, elles exercent une pression osmotique qui peut

induire une agrégation par déplétion des nanotubes. En outre, elles écrantent les répulsions coulombiennes entre fagots (lorsque le tensioactif est ionique).

- ④ **L'énergie ultrasonore** : Une étape de sonification est nécessaire pour disperser les agrégats de nanotubes en fagots de la plus petite taille possible. L'utilisation d'une pointe (cf. Annexe D) est recommandée car elle assure une meilleure reproductibilité et une intensité sonore beaucoup plus élevée. Néanmoins, si la durée de sonification est trop longue, elle peut induire une oxydation partielle des parois des nanotubes.

Remarques :

- Malgré la forte énergie sonore apportée lors d'une étape de sonification haute densité, il est très **difficile de séparer les fagots** en nanotubes individuels. Ce sont très majoritairement des fagots qui sont dispersés et non pas des nanotubes individuels.
- La **pureté** d'un échantillon de nanotubes peut être variable suivant la zone du réacteur de production où elle est prélevée. Cela peut avoir des conséquences sur la **reproductibilité** des expériences de dispersion.

2.2 Essais préliminaires

Nous avons réalisé tout d'abord quatre types d'essais de synthèse de silices mésostructurées avec des nanotubes. Ils sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

| précurseur(s) inorganique(s) | tensioactif | pH | voie | géométrie | référence bibliographique | essai |
|---|---------------------------------|---------|-------------------------------|-----------|----------------------------------|-------|
| SiO ₂ | CTAB | basique | S ⁺ I ⁻ | MCM-41 | Firouzi et coll. ⁵⁰ | PM1 |
| Si(OMe) ₄ | C ₁₂ EO ₈ | acide | S ⁰ I ⁰ | MCM-41 | Attard et coll. ³ | PM2 |
| Si(OEt) ₄ | C ₁₂ EO ₈ | neutre | S ⁰ I ⁰ | MSU | Boissière et coll. ⁵¹ | PM3 |
| NaSiO ₄ / Al ₂ O ₃ | CTAB | neutre | S ⁺ I ⁻ | MCM-41 | Goltsov et coll. ⁵² | PM4 |

Les références bibliographiques citées se rapportent à des synthèses d'oxydes mésoporeux, dont les modes opératoires (sans nanotubes bien sûr) ont inspiré nos conditions de synthèse pour les composites.

Remarque :

Les nanotubes employés dans tout le Chapitre 2 sont produits par arc électrique à Montpellier, par le Groupe de Dynamique des Phases Condensées. Il s'agit plus précisément de fractions de la collerette brute (cf. Chapitre 1). Les diamètres des nanotubes varient peu et se situent autour de 14 Å. La composition molaire de la cathode est : 4,2 %mol Ni / 1 %mol Y / 94,8 %mol C, soit en masse : 16,7 %w Ni / 6,0 %w Y / 77,3 %w C. Après oxydation totale, lors d'une ATG sous air, seul subsiste le catalyseur, oxydé en NiO₂ et Y₂O₃, d'où une perte de masse attendue de 69 %w. La mesure que nous avons effectuée nous a conduit effectivement à -65 % (cf. Figure 10a).

Les carbones qui n'entrent pas dans la constitution des SWNTs se retrouvent sous différentes formes : hydrocarbures polyaromatiques, carbones amorphes, particules de graphite, oignons de carbone et feuillets graphitiques entourant les nanoparticules de catalyseur. On attribue les quatre lorentziennes issues de la décomposition de la DTG (Figure 10b) en se basant sur les données existant sur d'autres types de nanotubes : ^{53,54,55} en **1** les polyaromatiques, en **2** les carbones amorphes, en **3** les SWNTs et enfin en **4** les feuillets graphitiques des

nanoparticules. On peut donc en conclure que les SWNTs constituent 47 %w de la masse totale de C, soit $0,47 \times 77,3 = 36 \text{ \%w}$ de la masse totale de notre collerette brute. Nous avons pu en outre constater des hétérogénéités dans cette collerette (cf. Figure 11) : suivant la zone prélevée, la fraction de nanotubes est plus ou moins forte. Ce chiffre de 36 %w ne sera donc pas toujours révélateur de la pureté de la fraction utilisée dans un essai donné.

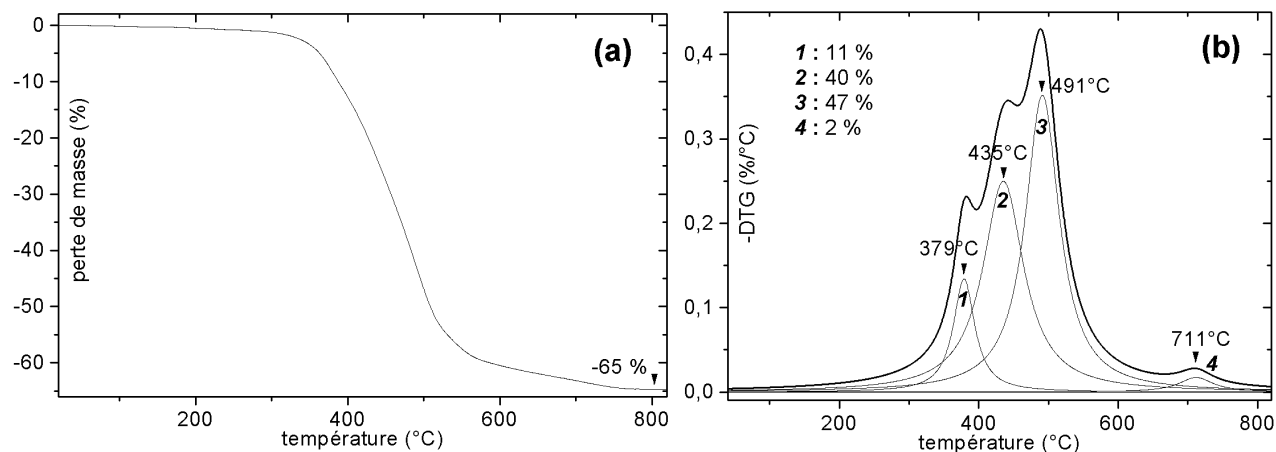


Figure 10. (a) Analyse thermogravimétrique sous air des nanotubes employés (arc électrique, collerette brute). (b) Dérivée de la perte de masse, ainsi que sa décomposition en quatre lorentziennes. Les pourcentages indiqués en italique représentent la fraction de l'aire d'une composante, par rapport à l'aire totale.

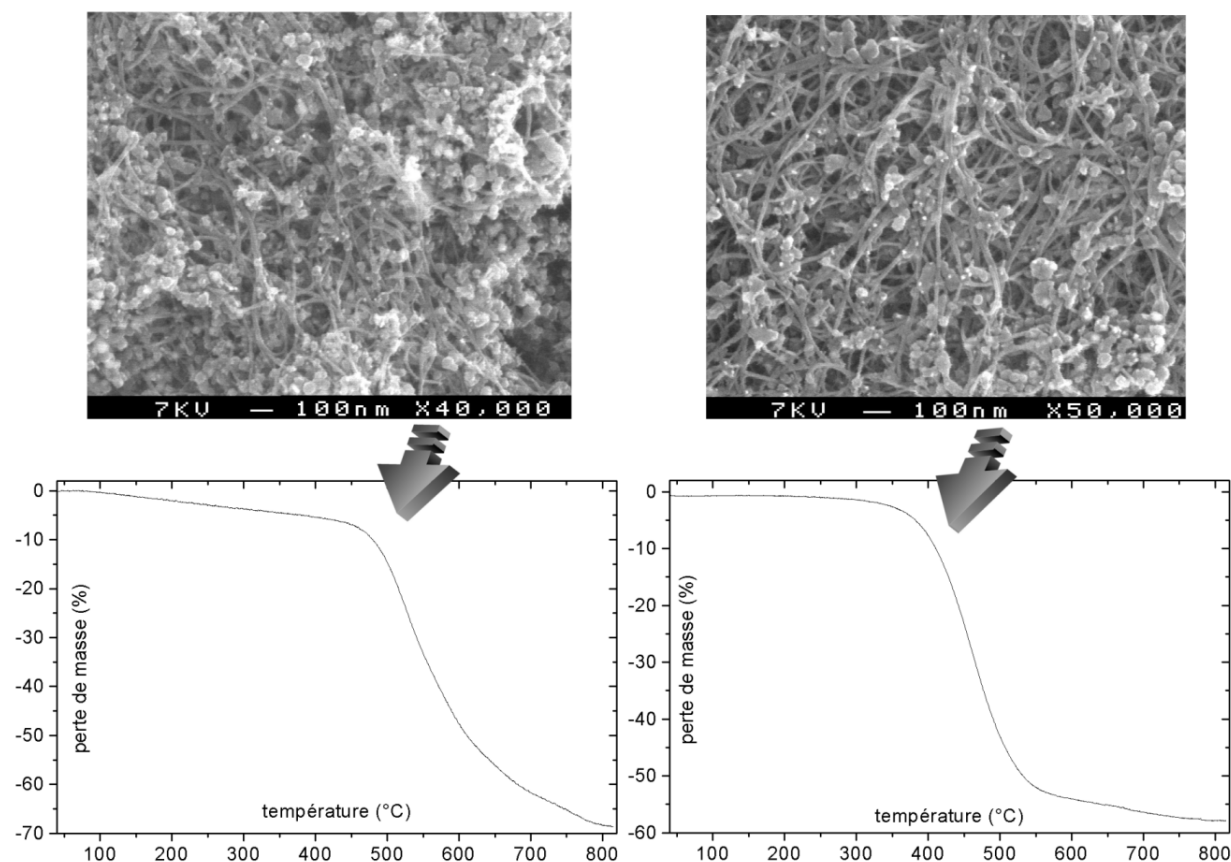


Figure 11. Images MEB et courbes ATG de deux fractions d'une collerette brute produite par arc électrique.

2.2.1 Voie S^+I^- en milieu basique

Ce premier essai consiste à utiliser comme précurseur inorganique SiO_2 dans une solution aqueuse de TMAOH, de manière à réaliser la condensation en milieu basique (précurseurs anioniques). Les nanotubes sont dispersés séparément en milieu aqueux avec du CTAB. Lorsque la solution de silicate et de TMAOH est ajoutée à celle de nanotubes, on observe la floculation immédiate des SWNTs. L'essai est tout de même poursuivi, par la condensation de la silice pendant 48 heures à 60°C. Les observations en microscopie à transmission révèlent que **le produit obtenu est clairement hétérogène** :

- d'un côté des fagots de nanotubes recouverts de silice amorphe,
- de l'autre, des grains de MCM-41 sans aucune particularité (distance entre pores : 37 Å).

L'obtention d'un composé biphasique n'a rien d'étonnant, du fait de la floculation des nanotubes avant même la condensation de la matrice inorganique. Cette floculation prématurée est imputée à l'ajout massif d'espèces ioniques (silicates et tétraméthylammoniums). C'est pourquoi nous choisissons de **poursuivre les essais avec des précurseurs inorganiques neutres**, comme le TMOS et le TEOS.

2.2.2 Voie S^0I^0 en milieu acide

La voie S^0I^0 consiste à employer un précurseur inorganique (TMOS), et un tensioactif ($C_{12}EO_8$) neutres, l'interaction entre les deux s'opérant par le biais de liaisons H. On réalise donc d'abord une solution aqueuse de $C_{12}EO_8$ à 50 %w et à pH 2 (acidifiée à l'HCl, pour catalyser la condensation du TMOS qui est sinon très lente). Cette phase est hexagonale et biréfringente. On y disperse les nanotubes et on y ajoute le TMOS. La condensation est opérée à température ambiante pendant 24 h. Un milieu biphasique est à nouveau obtenu : on peut voir en microscopie optique des agrégats noirs de nanotubes au sein d'un gel biréfringent. **La catalyse de la condensation du TMOS par HCl nuit à la stabilité de la dispersion de nanotubes**. C'est pourquoi dans l'essai suivant nous allons faire appel à une catalyse en milieu neutre.

2.2.3 Voie S^0I^0 en milieu neutre

De nouveau, il s'agit ici de condenser un précurseur neutre (le TEOS) en présence de $C_{12}EO_8$. Le mode opératoire employé correspond à la synthèse d'un mésoporeux de type MSU (arrangement tridimensionnel de la porosité, avec une structure vermiculaire). Les nanotubes sont mis en suspension, par sonification, dans une solution du tensioactif. Le TEOS et le catalyseur (NaF) sont ensuite ajoutés et la condensation est effectuée à 60°C pendant 48 h. Le produit obtenu est lui aussi biphasique, avec coexistence de fagots de SWNTs entourés de silice amorphe, et de grains de MSU. Le $C_{12}EO_8$ est neutre, **un tensioactif ionique assurerait une meilleure stabilité**. Nous nous tournons donc finalement vers une voie employant du CTAB, mais en milieu neutre.

2.2.4 Voie S^+I^- en milieu neutre

Les SWNTs sont mis en suspension dans l'eau avec du CTAB, par sonification haute densité. Les précurseurs inorganiques ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et NaSiO_4 , il s'agit d'un aluminosilicate) sont ensuite ajoutés. Le mélange est immédiatement sonifié une deuxième fois quelques minutes, pour assurer une meilleure dispersion des nanotubes. Après arrêt des USHD, la condensation est ensuite opérée dans une bombe hydrothermale à 150°C. L'aluminosilicate obtenu est correctement organisé, comme le montre un diagramme de DRX sur poudre, mais très divisé : **les grains de mésoporeux ne dépassent guère les 200 à 300 nm** de diamètre, ce qui est bien trop faible pour permettre l'incorporation des nanotubes. Cette observation indique que la réaction de condensation a eu lieu en grande partie pendant la phase de sonification, c'est-à-dire dans les premières minutes qui ont suivi le mélange. Nous en concluons donc qu'**il ne faut pas appliquer d'USHD pendant la phase de croissance de l'oxyde**, c'est-à-dire dès que les précurseurs sont ajoutés à la solution aqueuse de CTAB et de SWNTs.

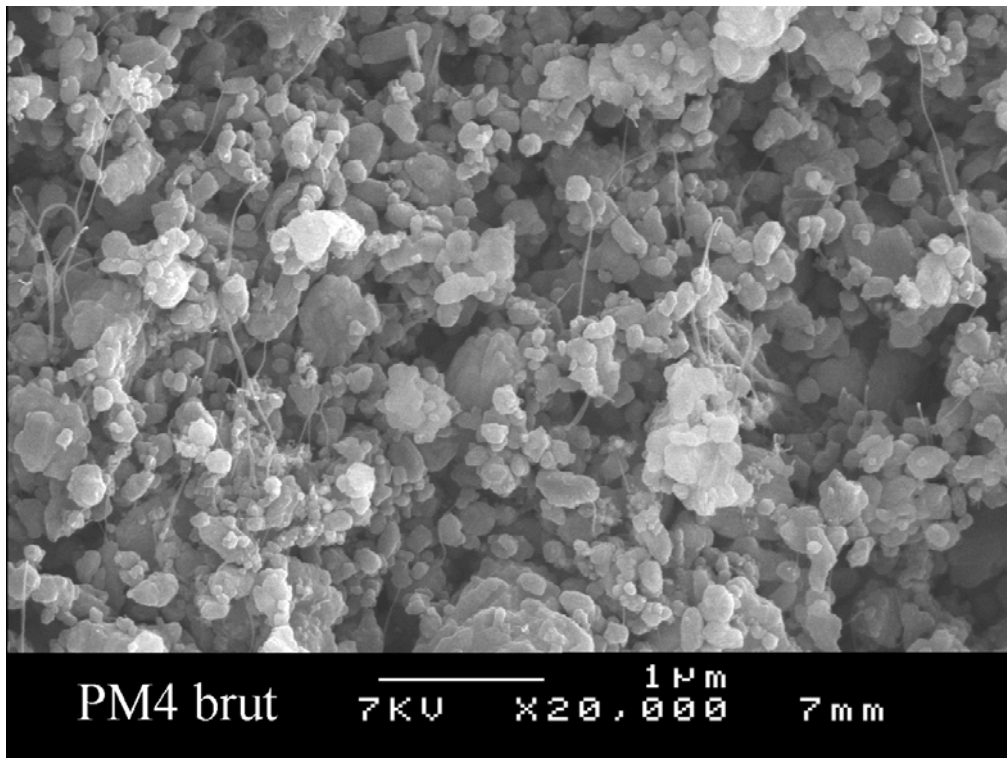


Figure 12. Image MEB de PM4 brut. On remarque l'impact négatif des USHD appliqués après l'ajout des précurseurs inorganiques : ils fragmentent fortement la matrice inorganique en petits grains beaucoup plus courts que la longueur classique d'un SWNT (~ 1 μm).

2.3 Conclusions des essais préliminaires

Nous pouvons tirer ces quelques enseignements des essais préliminaires :

- Pour obtenir un composite avec une homogénéité maximale, il faut s'assurer que le processus d'agrégation des nanotubes en fagots, puis en agrégats de fagots, soit moins rapide que la réaction chimique de croissance de la matrice inorganique. Il vaut donc mieux choisir un **précurseur inorganique rapide**, tel que le silicate de sodium (réaction de condensation prenant quelques minutes) plutôt qu'un alkoxyde de silicium (réaction de condensation prenant plusieurs heures).
- Il vaut mieux que la réaction de condensation des précurseurs inorganiques se fasse à **pH neutre**, dans l'optique d'éviter au maximum le phénomène d'agrégation des

nanotubes par déplétion. Moins il y a d'espèces ioniques à un instant donné dans le milieu de synthèse et plus fortes seront les chances d'obtenir un composite homogène.

- La **sonification haute densité** ne doit pas être poursuivie pendant la condensation des précurseurs inorganiques, sinon la matrice d'oxyde est très divisée à la fin de la synthèse.

C'est pourquoi le mode de synthèse retenu pour la suite de cette étude est la voie ST en milieu neutre (paragraphe 2.2.4), en prenant soin d'interrompre la sonification après l'ajout des précurseurs.

3 Composites MCM-41 / SWNTs

3.1 Synthèse et traitement des composites

Le mode opératoire retenu est schématisé au niveau de la Figure 13. Dans un premier temps, une solution aqueuse de tensioactif (CTAB) est préparée, avec/sans nanotubes et avec/sans USHD, suivant l'échantillon synthétisé (cf. tableau de la Figure 13). A cette solution sont alors ajoutés, dans une bombe hydrothermale, les précurseurs de l'aluminosilicate. L'acidité du sulfate d'aluminium est contrebalancée par la basicité du silicate de sodium. La bombe est alors refermée, agitée et mise au four à 150°C pour une durée de 40 h environ. Les précurseurs inorganiques employés condensent rapidement. La durée de chauffage dans la bombe hydrothermale est cependant longue, de manière à bien achever la réaction de croissance de la matrice inorganique. A l'issue de ce chauffage, le mésoporeux, qu'il soit avec ou sans nanotubes, est récupéré sous forme d'une poudre, noire ou blanche, suivant la présence ou non de SWNTs. Cette poudre est filtrée, rincée et séchée sous air. Le mésoporeux à ce stade est alors dit *brut*, car il comporte encore dans ses pores le tensioactif. Les quatre échantillons dont il sera question dans ce paragraphe sont :

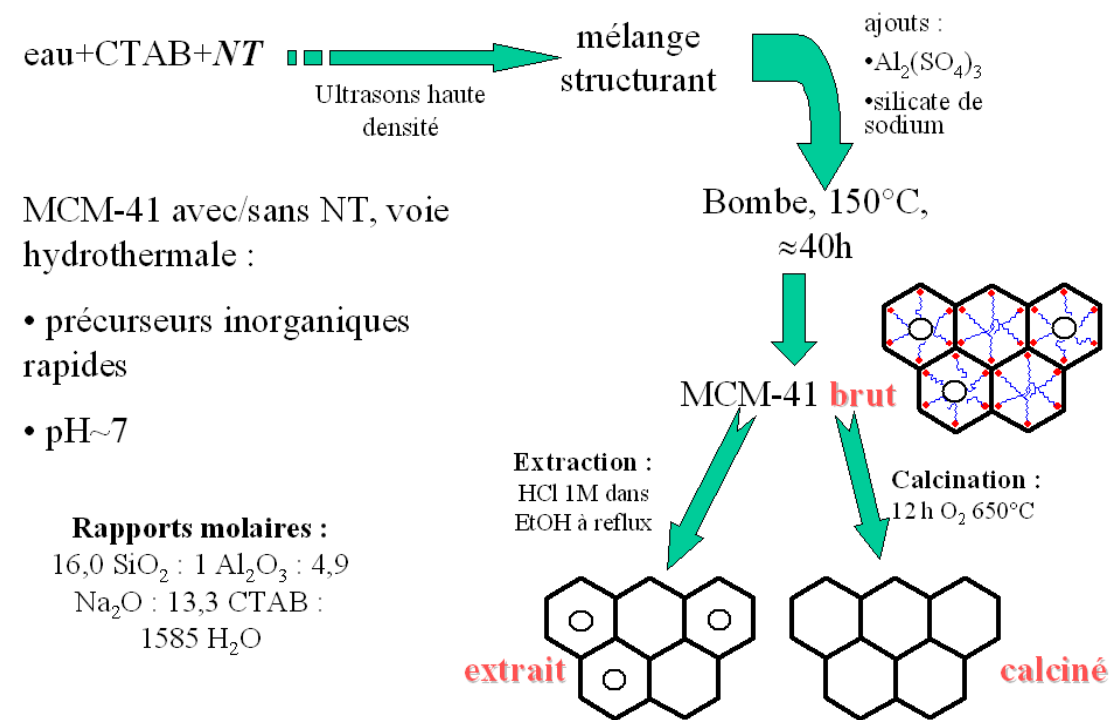
- **PM5** est l'échantillon correspondant à un mésoporeux « classique », c'est-à-dire synthétisé selon le mode opératoire de Goltsov et coll.,⁵² sans USHD ni SWNTs.
- **PM6** est issu du même mode opératoire que PM5, mais en sonifiant la solution aqueuse de tensioactif avant l'ajout des précurseurs inorganiques.
- **PM7** correspond au même mode opératoire de synthèse que PM6, mais la solution aqueuse de tensioactifs comporte des SWNTs. La masse de nanotubes dans le composite brut, après séchage à 80°C, est ~ 10 %w. Cette fraction massique est approximative car les mésoporeux adsorbent toujours une certaine quantité d'eau, entachant d'erreur la masse totale du composite.
- **PM8** est l'analogue de PM7, mais avec plus de nanotubes (50 %w dans le composite brut).

Le mésoporeux *brut* peut subir deux types de traitement (cf. Figure 13) :

- L'**extraction du tensioactif** est réalisée en traitant la poudre d'aluminosilicate avec de l'acide chlorhydrique molaire en solution dans l'éthanol, suivant une méthode mise au point par Chen et coll.⁵⁶ Ce traitement se révèle également possible sur les composites avec SWNTs. Dans ce cas, on observe une extraction sélective du CTAB, sans départ des nanotubes, comme en attestent les analyses thermogravimétriques avant et après traitement (cf. Figure 14).

- La **calcination** est une oxydation prolongée, sous air à 650°C. Elle vide les mésopores de tout leur contenu, en brûlant le CTAB et les nanotubes. Seul subsiste alors la charpente mésoporeuse en aluminosilicate.

Les schémas de la Figure 13 représentant le réseau hexagonal d'un composite MCM-41/nanotubes sont dessinés **en mettant les nanotubes dans les mésopores, à raison d'un tube par pore**. Notons qu'à ce stade de l'étude, il ne s'agit que d'une hypothèse de travail. Le reste du chapitre sera principalement consacré à déterminer si cette hypothèse est juste.



| échantillon | USHD avant ajout des précurseurs inorganiques | fraction massique en SWNTs dans le composite brut | |
|-------------|---|---|--------------------|
| PM5 | non | 0 % | MCM-41 classique |
| PM6 | oui | 0 % | PM5 + USHD |
| PM7 | oui | 10 % | PM5 + USHD + SWNTs |
| PM8 | oui | 50 % | PM5 + USHD + SWNTs |

Figure 13. Préparation des aluminosilicates mésoporeux avec ou sans nanotubes, par voie hydrothermale. Le schéma figure la préparation d'un composite MCM-41 avec nanotubes, ainsi que les différents traitements qui peuvent lui être appliqués (extraction ou calcination). Le tableau récapitule les différences entre les synthèses des échantillons étudiés.

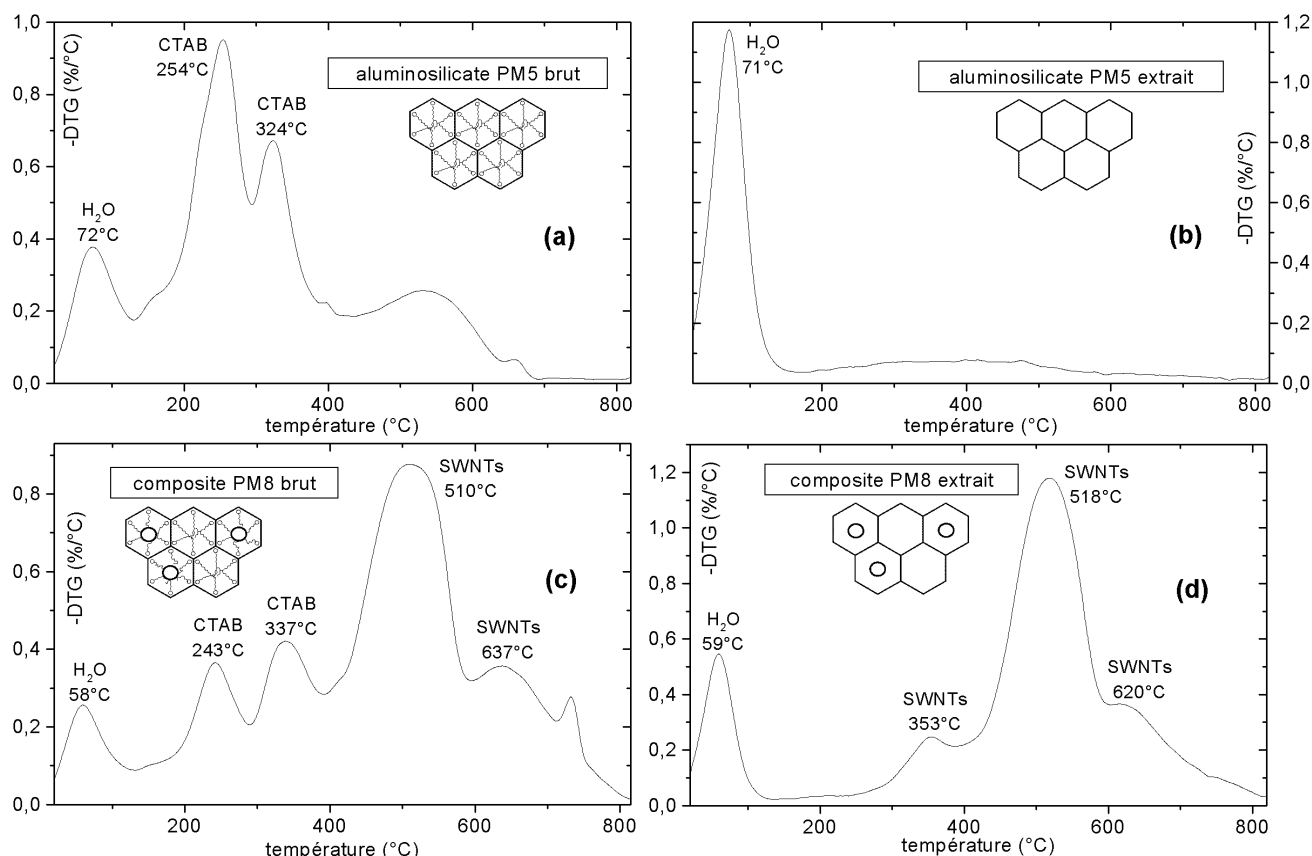


Figure 14. Analyses thermogravimétriques sous air : du MCM-41 classique PM5, avant (Figure a) et après (Figure b) extraction du tensioactif ; du composite MCM-41/SWNTs PM8, avant (Figure c) et après (Figure d) extraction du tensioactif. Les courbes représentent l'opposée de la dérivée de la perte de masse, en %/°C.

3.2 Observations en microscopies électroniques

3.2.1 Microscopie à balayage

La microscopie à balayage sur les échantillons PM5 et PM6 nous conduit à observer tout d'abord que les grains sont beaucoup plus gros que dans le cas de PM4 (comparaison Figure 12 et Figure 15). Cela confirme qu'il vaut mieux éviter les USHD après l'ajout des précurseurs.

Une autre observation remarquable est la **texturation de certains grains**, visible dès les grossissements intermédiaires, vers 30 k (cf. Figure 15). Il faut noter enfin que l'on n'observe que très peu de fagots en dehors des grains, malgré la quantité importante de nanotubes utilisée pour chacun des échantillons PM5 et PM6 (cf. Figure 16).

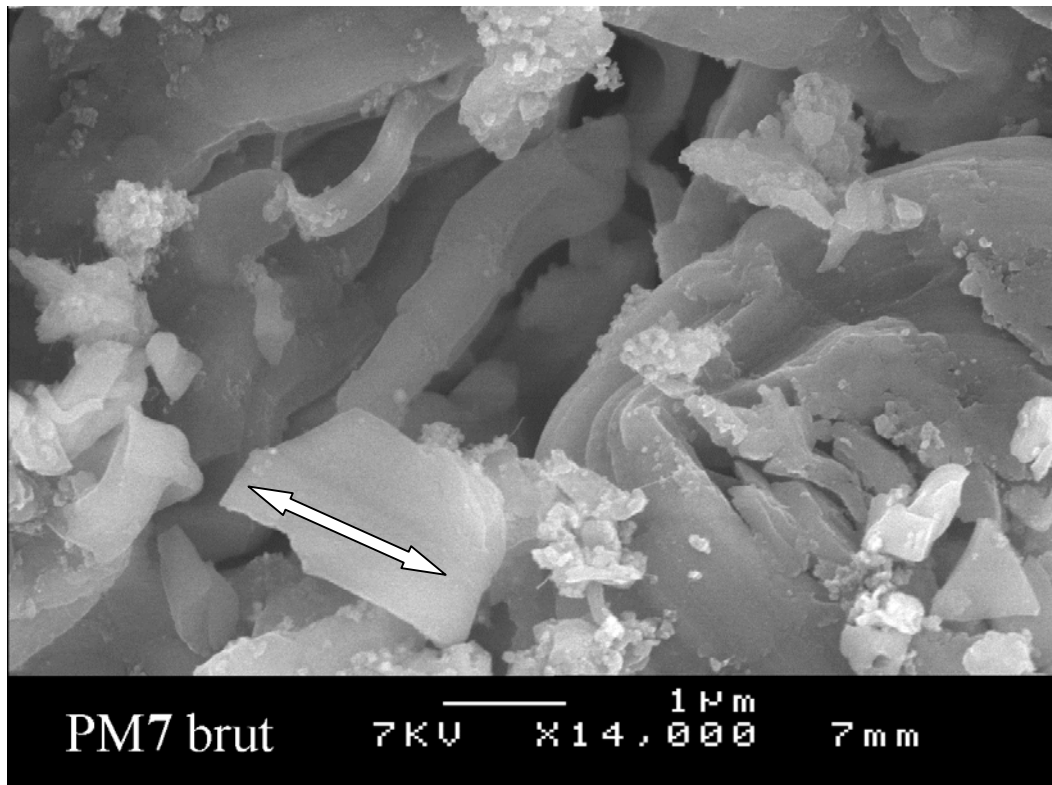


Figure 15. Image MEB de PM7 brut. La flèche représentée sur le grain en bas au centre indique la direction de la texture observée sur ce grain à grossissements intermédiaires (dès 30 000).

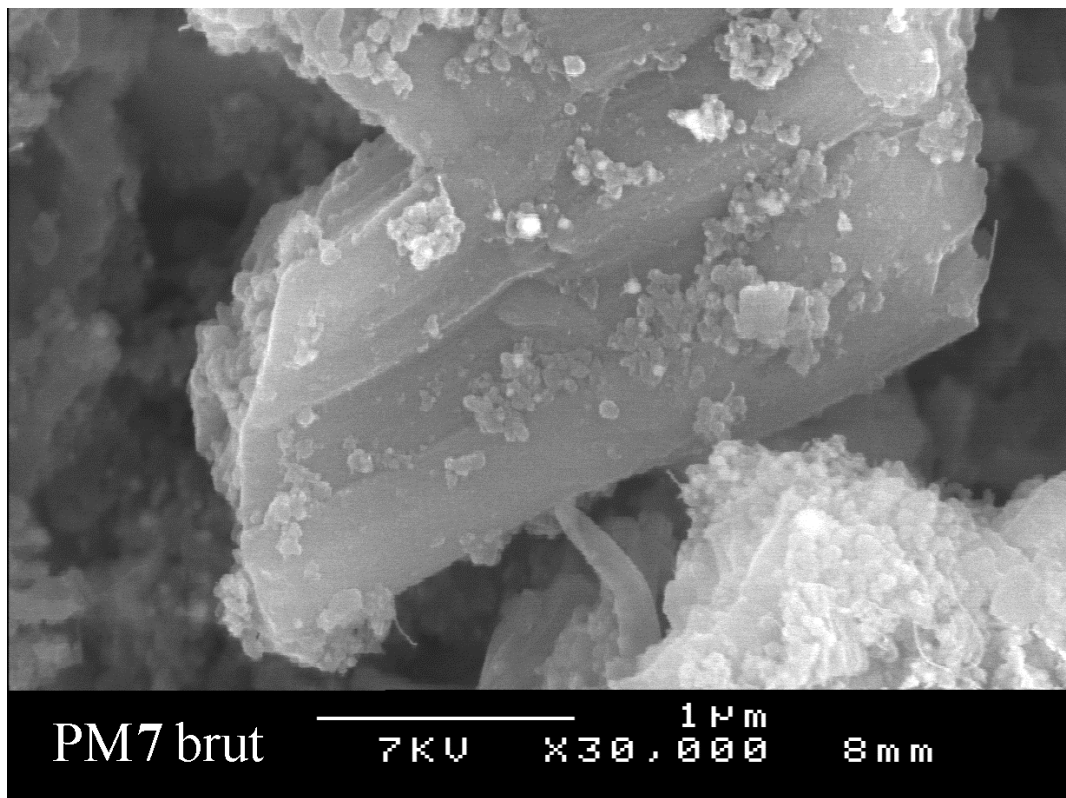


Figure 16. Image MEB de PM7 brut. On ne distingue que peu de fagots de nanotubes en dehors des grains. On observe par contre de nombreux agrégats de nanocapsules adsorbés à la surface des grains.

3.2.2 Microscopie à transmission

La Figure 17 représente des images caractéristiques de l'échantillon PM5, le MCM-41 « classique ». On observe la géométrie hexagonale 2D caractéristique de ce type de mésoporeux, avec une distance mesurée entre deux mésopores de 44 Å (centre à centre). L'image est réalisée sur le produit calciné, car des mésopores exempts de tensioactif donnent un meilleur contraste. En ce qui concerne l'épaisseur des parois, on peut l'évaluer à 12 Å, ce qui nous conduit à un diamètre interne de pores de 32 Å.

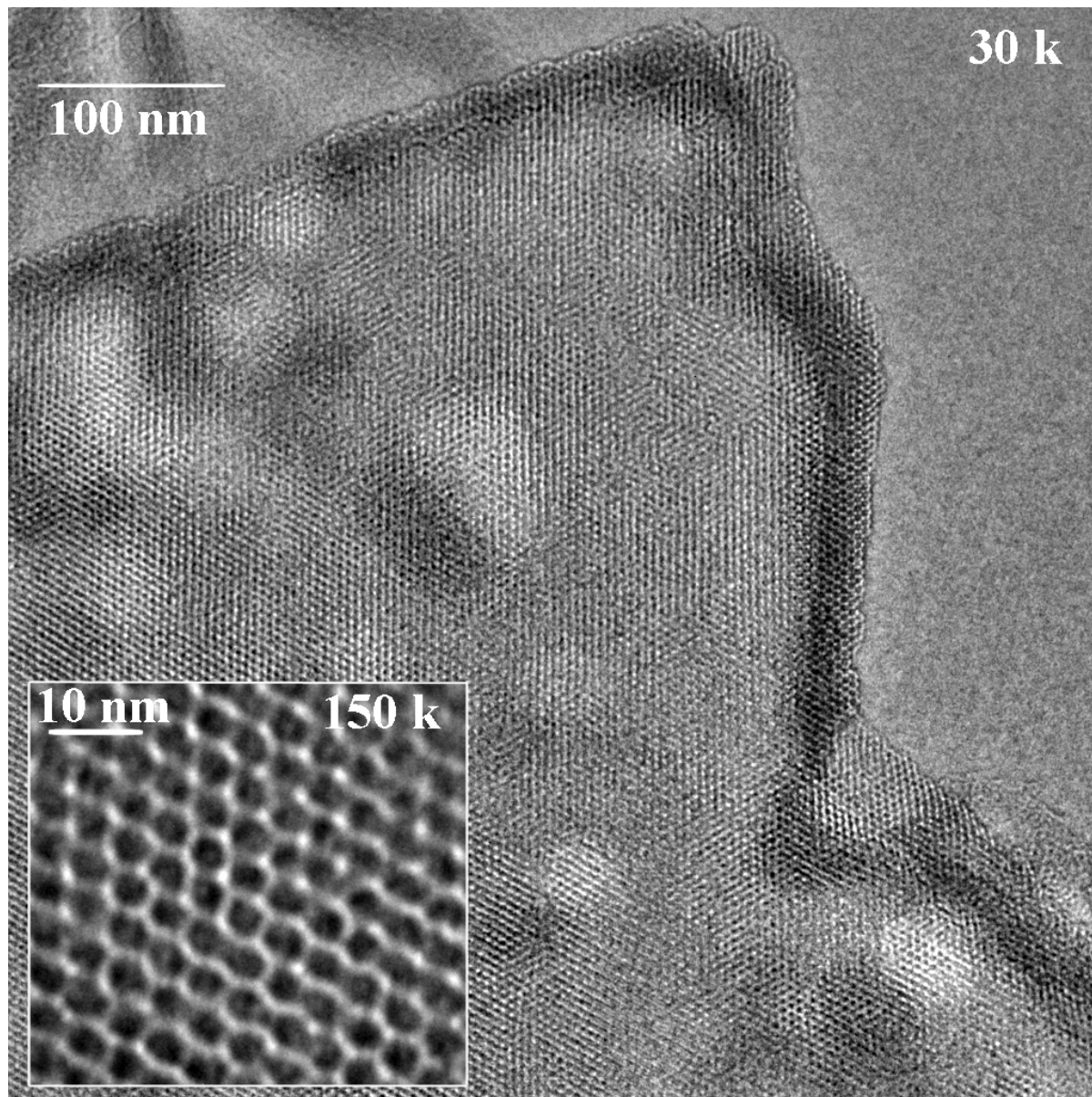


Figure 17. Images MET de l'aluminosilicate mésoporeux PM5 après calcination. Une distance centre à centre de 44 Å est mesurée.

La Figure 18 correspond à l'échantillon PM6, synthétisé suivant le même protocole que PM5, mais avec sonification de la solution aqueuse de tensioactif. On peut voir **l'impact négatif des USDH sur la structuration du mésoporeux** : la longueur de cohérence du réseau hexagonal de PM6 est visiblement plus faible que celle de PM5. La distance centre à centre entre deux mésopores est évaluée également à 43 Å.

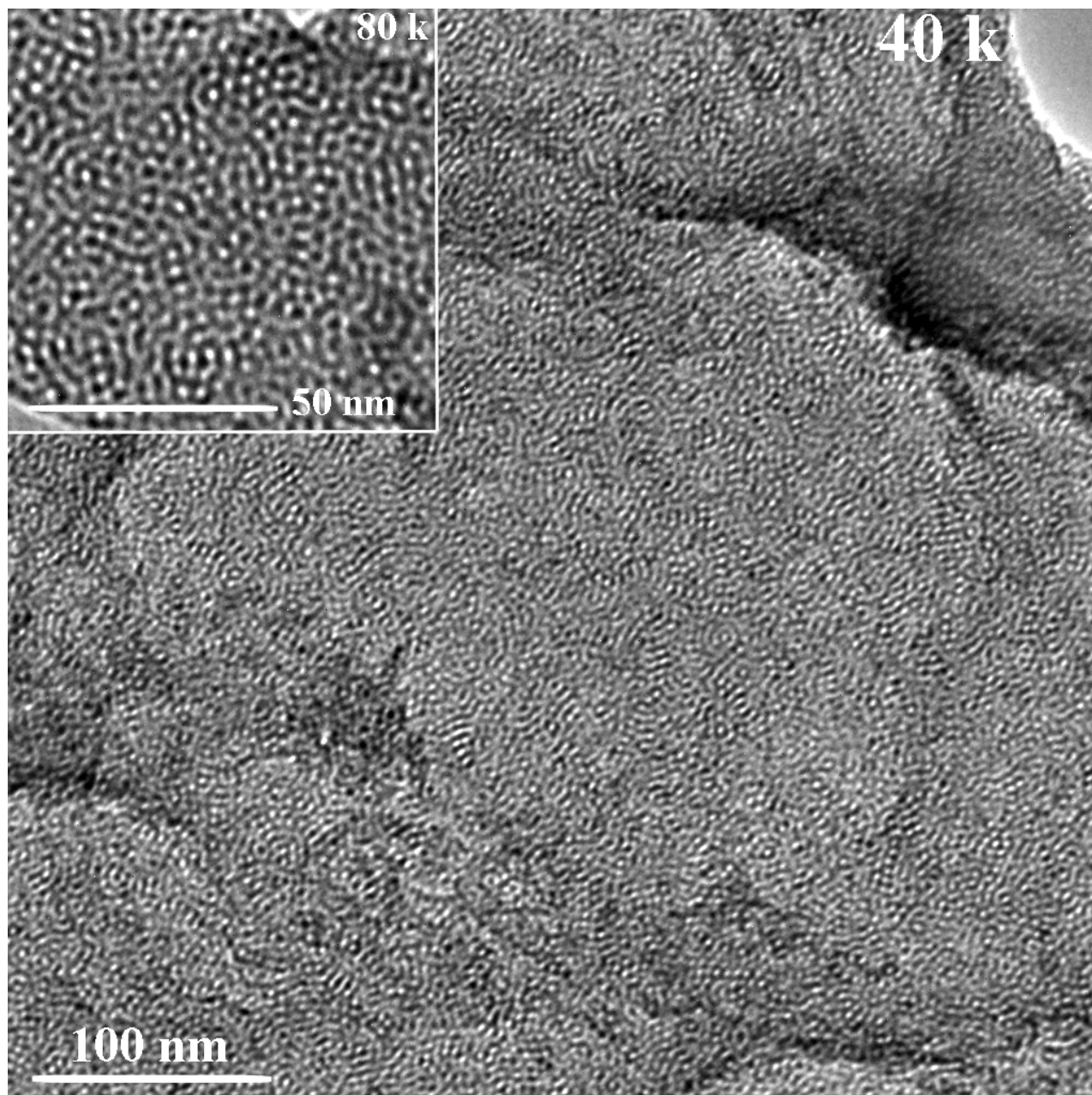


Figure 18. Images MET de l'aluminosilicate mésoporeux PM6 après extraction. On remarque que le réseau de PM6 est moins organisé que celui de PM5.

Procédons à présent à l'observation de PM7 (PM5 + USHD + SWNTs). On remarque tout d'abord que l'on retrouve, comme dans PM5, un réseau hexagonal bien structuré : **l'action « déstructurante » des USHD semble ici sans effet.**

La première différence avec PM5 consiste en la **présence de grains très anisotropes**, comme la fibre représentée sur la Figure 19. De telles fibres ont une longueur de plusieurs μm (jusque $\sim 10 \mu\text{m}$), c'est-à-dire la longueur typique d'un SWNT, et ne sont pas observées dans les deux mésoporeux sans nanotubes. Un réseau hexagonal 2D est présent dans ces fibres, avec une distance entre pores de 43 \AA , comme dans PM5.

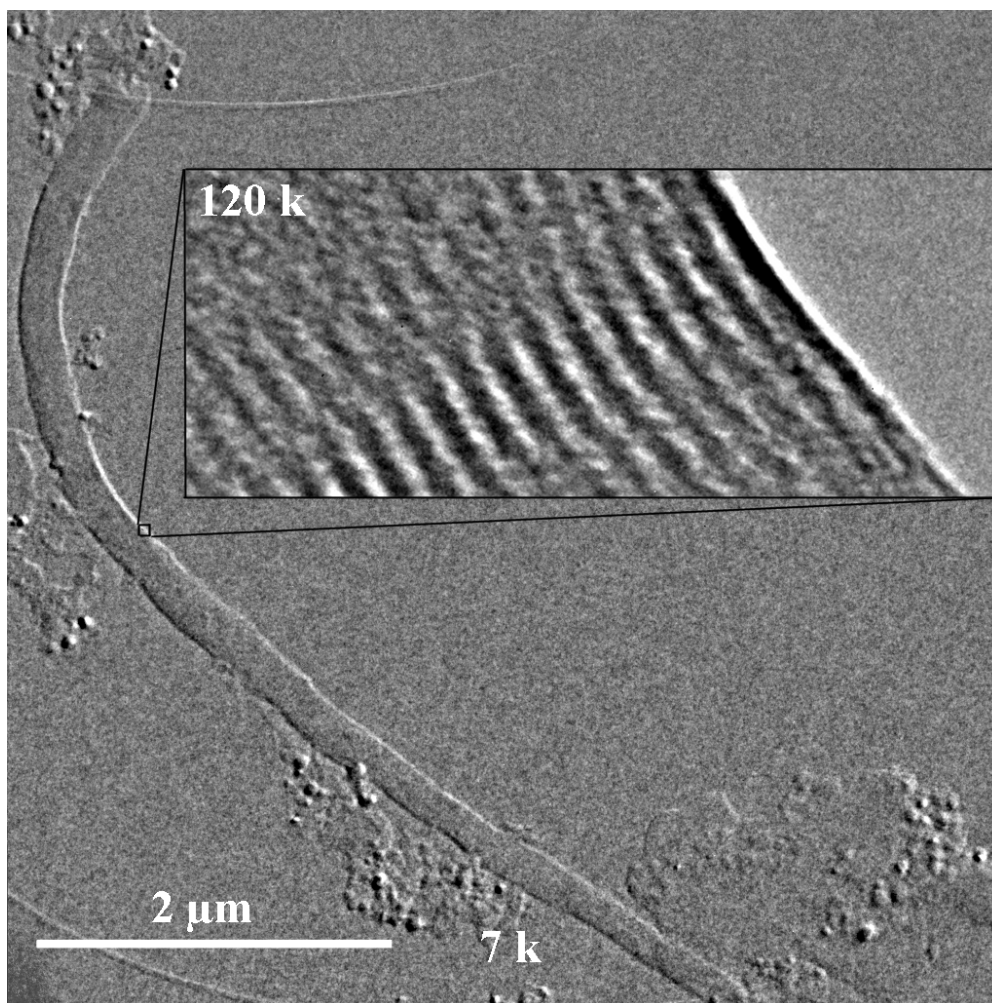


Figure 19. Images MET du composite avec nanotubes PM7 (composite brut). Bon nombre de grains très anisotropes sont observés, comme cette fibre de $6,8 \mu\text{m}$ de long. L'encadré représente un agrandissement d'une portion de la fibre. Un réseau hexagonal 2D, typique d'un MCM-41, est observé (ici dans le sens de la longueur).

Autre différence notable de PM7 par rapport aux échantillons sans SWNTs : on peut observer une texturation du mésoporeux dès les faibles grossissements (dès 4 k, cf. Figure 20).

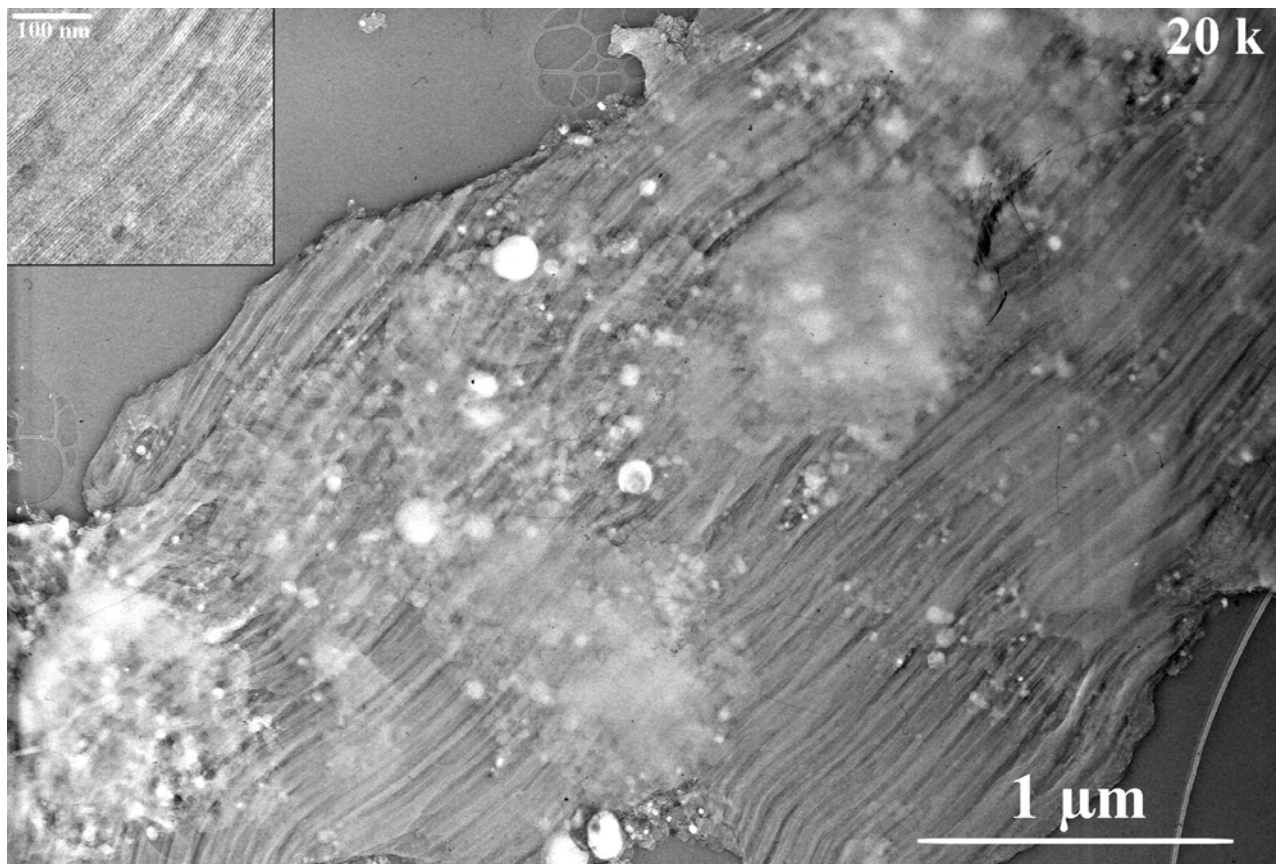


Figure 20. Images MET de PM7 brut. On distingue nettement une texturation du composite avec une orientation préférentielle. Reposant sur le grain, on peut observer des nanocapsules dans une gangue de d'aluminosilicate amorphe.

Ne voyant quasiment pas de nanotubes en dehors des grains, nous avons supposé qu'ils se trouvaient insérés dans les mésopores, comme nous le désirions initialement. Dans ce cas, on peut s'attendre à ce que certains d'entre eux émergent de la matrice inorganique. On a donc accru la quantité de nanotubes utilisée (synthèse de PM8) et on a observé plus particulièrement les extrémités des grains.

La Figure 21 représente les mésopores dans le sens de la longueur. On peut voir émerger de la matrice des « tubes ». Un **MCM-41 classique ne se fracture pas de cette manière** : les bords des grains se terminent nettement, on n'observe pas de mésopores isolés se poursuivant hors du grain. Les tubes qui émergent ayant également un diamètre de $\sim 40 \text{ \AA}$, comme les autres mésopores, on peut penser qu'il s'agit de nanotubes recouverts d'aluminosilicate.

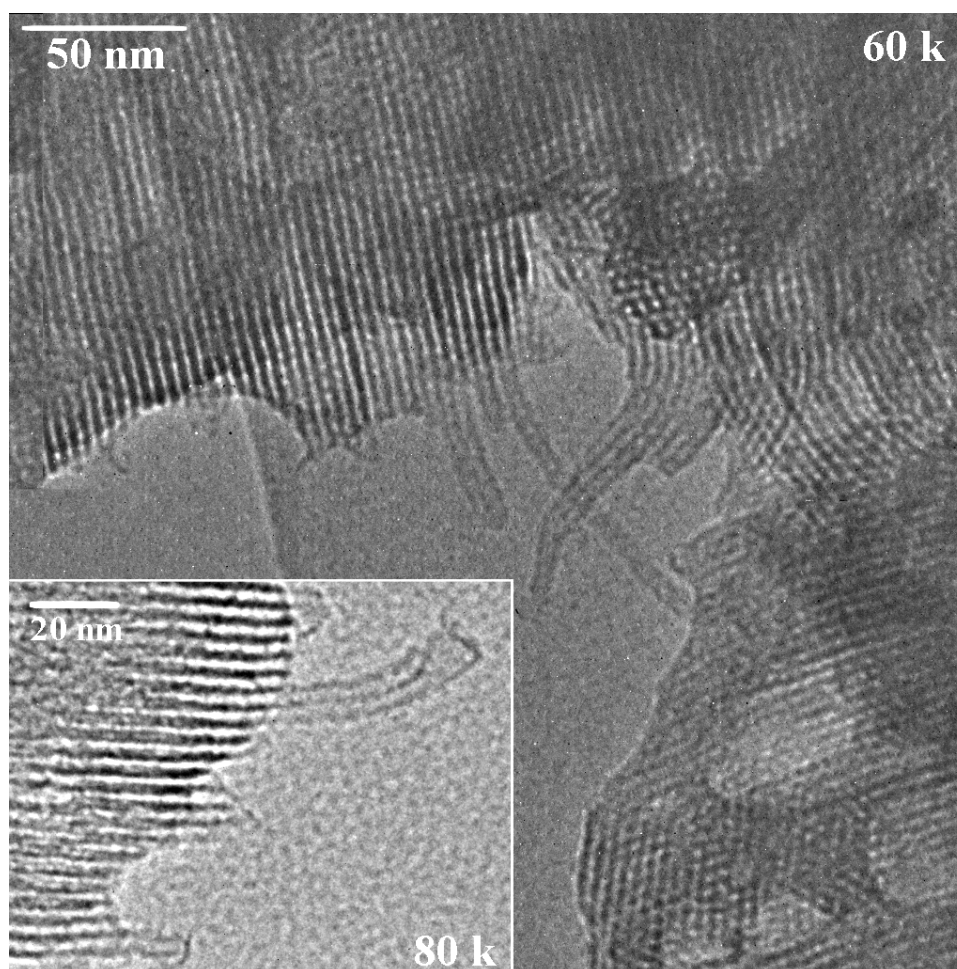


Figure 21. Images MET de PM8 brut, où les mésopores sont observés dans le sens de la longueur. Contrairement à des mésoporeux sans nanotubes, les bords des grains ne se terminent pas franchement, on peut observer à certains endroits des tubes émerger. Chacun de ces tubes peut correspondre à un SWNT recouvert d'aluminosilicate.

La Figure 22 représente les mésopores de PM8 en coupe. On peut apercevoir l'émergence de trois nanotubes isolés, entourés sur l'image. Leur identification est ici plus aisée car :

- la mesure du diamètre, environ 1,4 nm, correspond à un SWNT unique ;
- ils vibrent sous l'effet de l'impact des électrons.

Une distance centre à centre de 43 Å entre deux mésopores a été mesurée sur les images de PM7 et PM8.

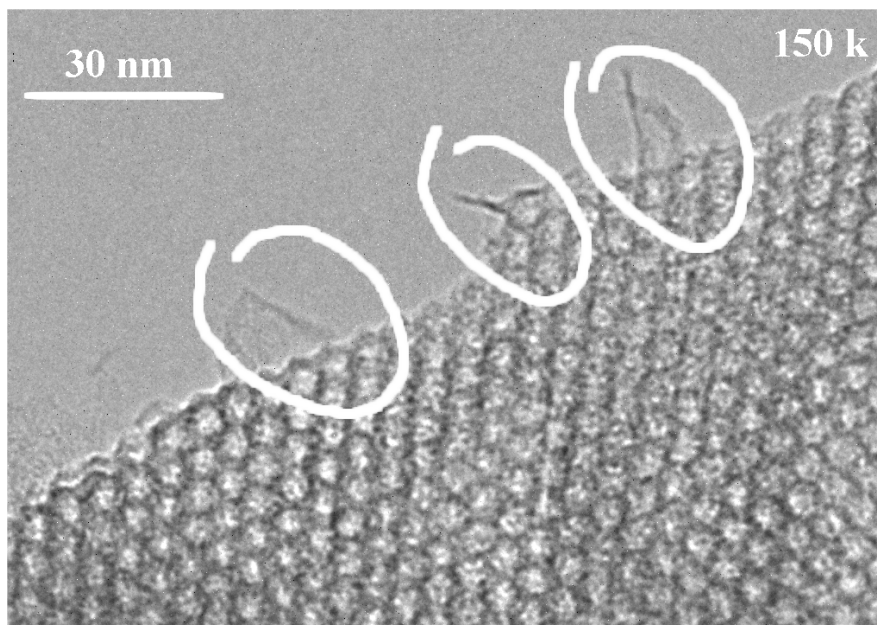


Figure 22. Image MET de PM8 brut, où les mésopores sont représentés en coupe. On peut voir émerger du composite trois nanotubes monocouches isolés. Leurs images sont floues pour deux d'entre eux car ils vibrent sous l'effet du faisceau d'électrons.

3.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre des différents échantillons corroborent les observations de microscopie à transmission :

- La comparaison des diagrammes de PM5 et PM6 (cf. Figure 23) **souligne la moins bonne organisation du réseau de mésopores de PM6 du fait de la sonification**. En effet dans le diagramme de PM6 n'apparaissent pas ou peu les pics (100), (110) et (210), que l'on peut observer aisément dans le cas de PM5.
- La comparaison de PM5 et PM7 indique que **l'ajout de nanotubes lors de la synthèse du MCM-41 ne modifie pas le paramètre de maille** (cf. Figure 24), la distance d_{100} reste de 43 Å.
- Enfin, que la fraction de SWNTs soit de 10 %w ou 50 %w (cf. Figure 25), **le paramètre de maille est toujours celui du MCM-41 sans nanotubes**.

La constance du paramètre de maille malgré l'ajout de nanotubes est peu compatible avec l'image du composite MCM-41/SWNTs que l'on se fait dans la Figure 3, où un mésopore du composite brut comporte à la fois du tensioactif et un nanotube. En effet, comme indiqué dans la Figure 2, l'insertion de molécules hydrophobes au sein des micelles s'accompagne d'une augmentation du paramètre de maille : Beck et coll. relatent des valeurs de d_{100} de près de 100 Å après ajout de 1,3,5-triméthylbenzène.^{1,2} **Nous nous attendions en fait à une valeur d'au**

moins 57 Å (les 43 Å du MCM-41 auxquels on ajoute le diamètre typique d'un SWNT, soit 14 Å).

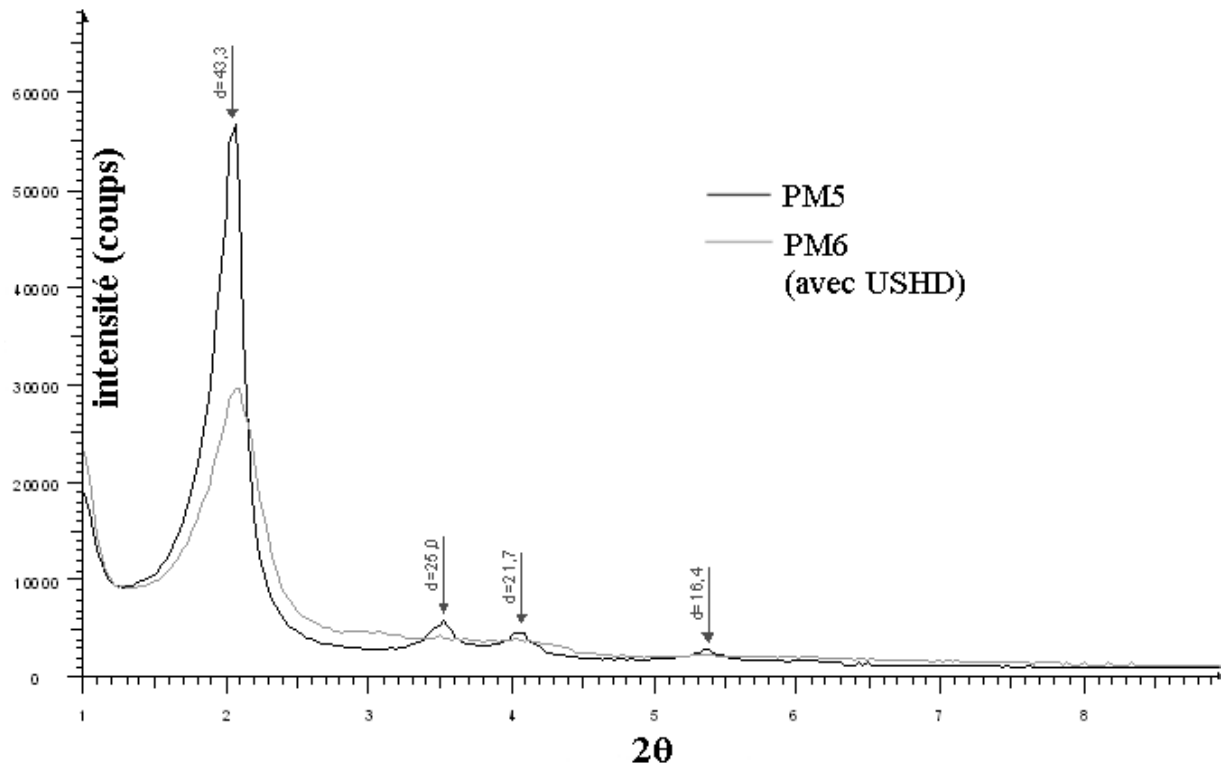


Figure 23. Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre de PM5 et PM6 bruts. Les distances d sont indiquées en Å.

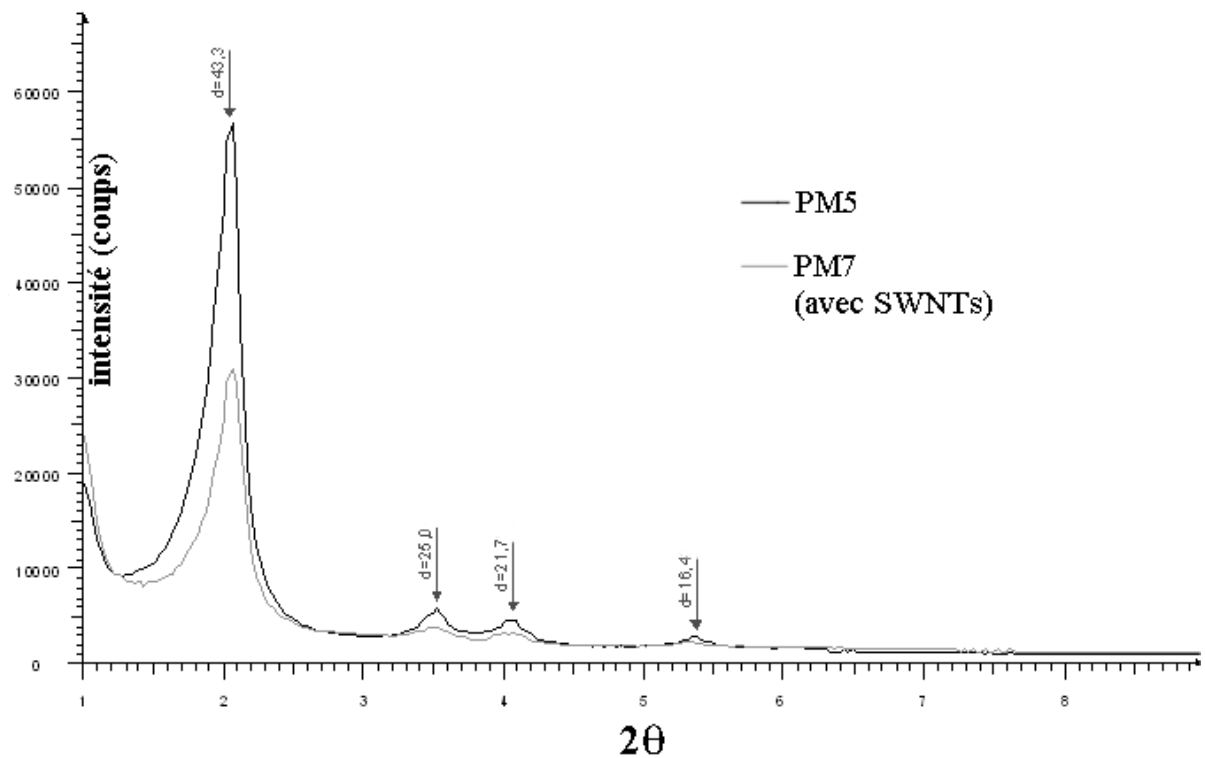


Figure 24. Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre de PM5 et PM7 bruts. La distance d_{100} est de 43 Å pour les deux produits.

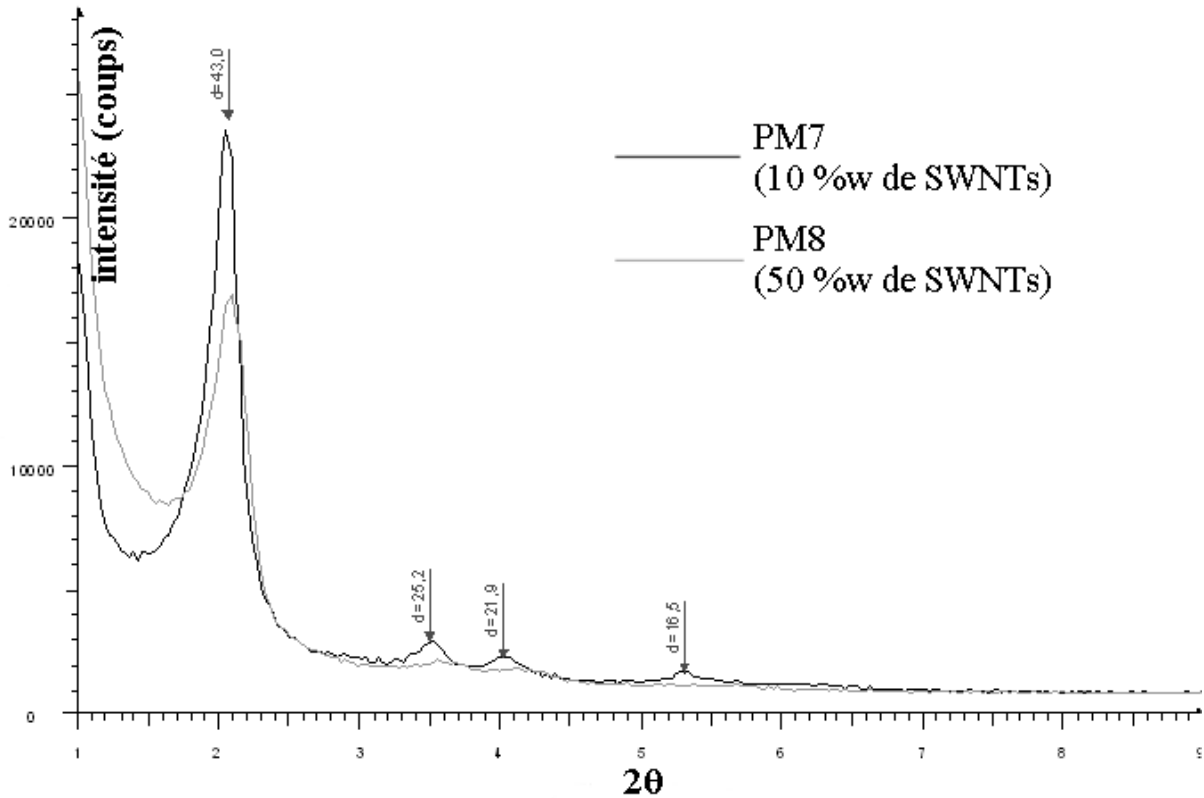


Figure 25. Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre de PM7 et PM8 bruts. La distance d_{100} est de 43 Å pour les deux produits.

Ces premières études nous ont permis de nous rendre compte que dans les conditions classiques d'enregistrement d'un diffractogramme de poudre, le signal lié aux nanotubes est très faible par rapport au signal lié au MCM-41. Nous avons donc choisi d'effectuer ces mêmes diagrammes dans les conditions d'enregistrement mises au point pour les SWNTs par Philippe Deniard à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel : ⁵⁷ sur un support de silicium orienté, de manière à annuler le bruit de fond lié au support. Nous avons pu ainsi obtenir des diagrammes de poudre où figurent à la fois les pics caractéristiques du réseau de mésopores du MCM-41, et les pics caractéristiques des nanotubes. Si l'on considère les nanotubes avant leur insertion dans un composite (Figure 26a), les espèces donnant un signal en DRX sont :

- le catalyseur métallique,
- les particules de graphite,
- les feuillets graphitiques des oignons de carbone et des particules de catalyseur,
- les nanotubes, du fait de leur empilement au sein des fagots (cf. Figure 27a).

Dans le cadre de notre hypothèse (Figure 26b), les nanotubes après synthèse du composite sont insérés dans les mésopores, à raison d'un tube par pore. **Le signal aux bas angles lié à l'empilement des nanotubes en fagots doit donc fortement diminuer.** La quantité des impuretés donnant un signal aux angles plus élevés (graphite, nanocapsules et catalyseur) est par contre la même. En effet, les étapes de filtration de la poudre et son rinçage n'éliminent pas ces impuretés qui restent adsorbées sur les grains de mésoporeux (comme on peut le voir sur les images MEB et MET). En prenant pour référence l'aire du pic dû au graphite et aux nanocapsules, on peut constater une diminution relative de l'aire du pic (100) inhérent au réseau hexagonal 2D des fagots (cf. Figure 27b).

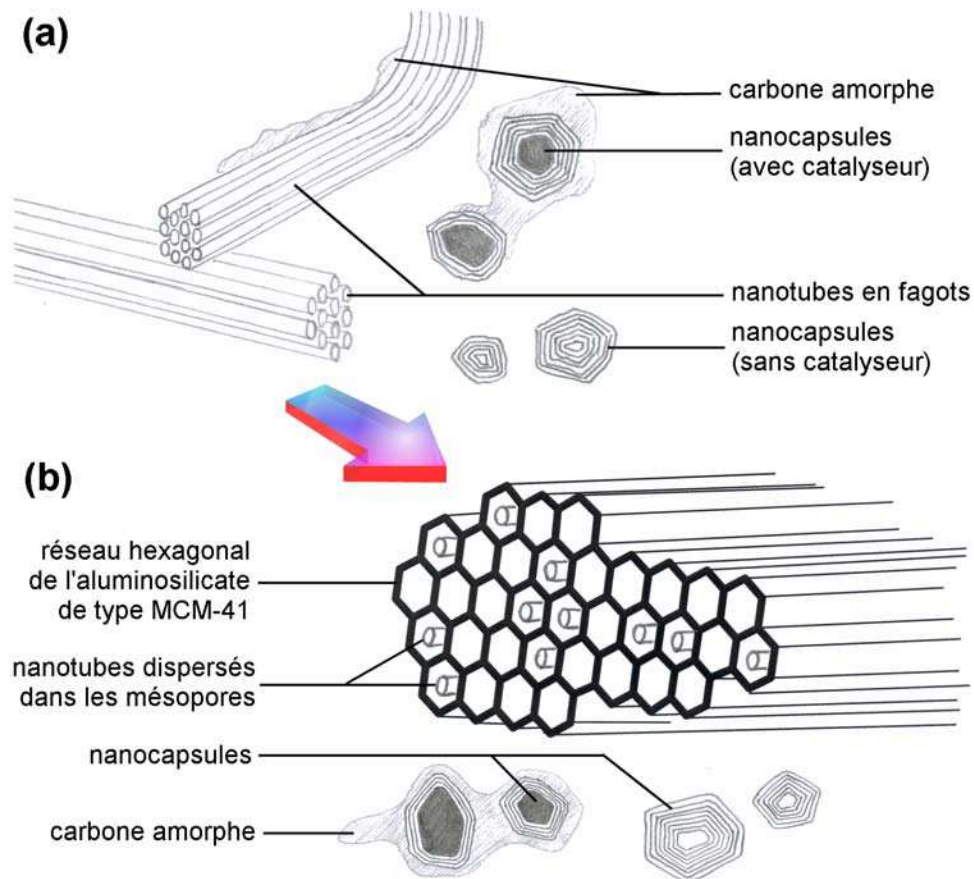
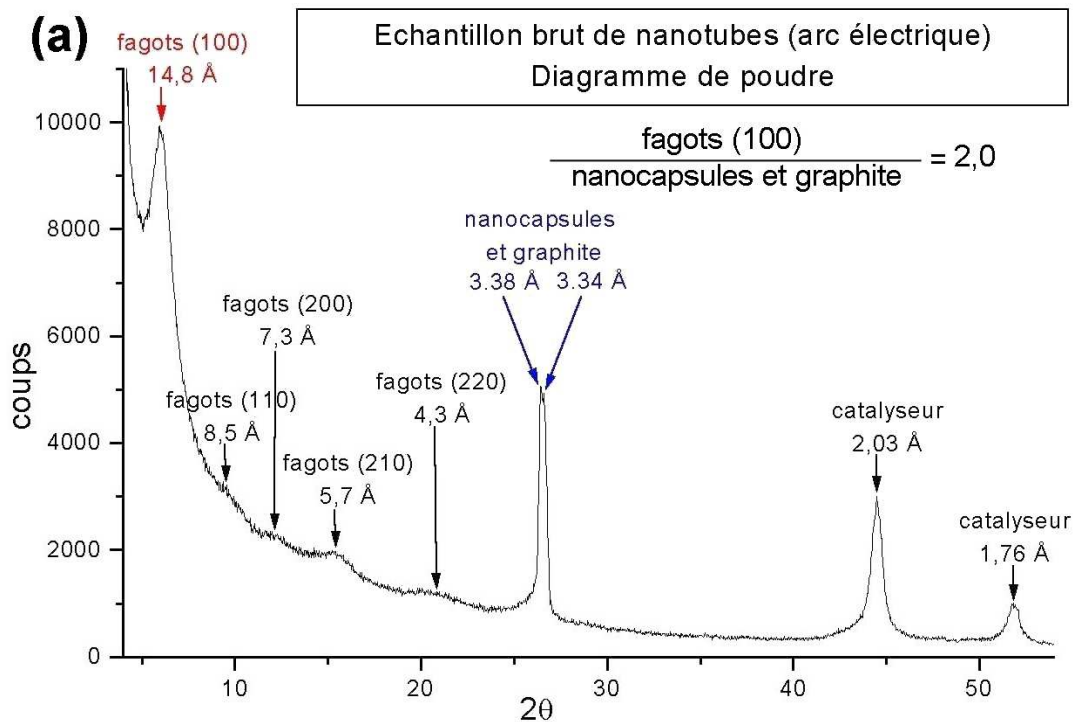


Figure 26. Récapitulation des différentes espèces présentes : (a) dans les échantillons de nanotubes utilisés, (b) dans les composites MCM-41/SWNTs synthétisés.



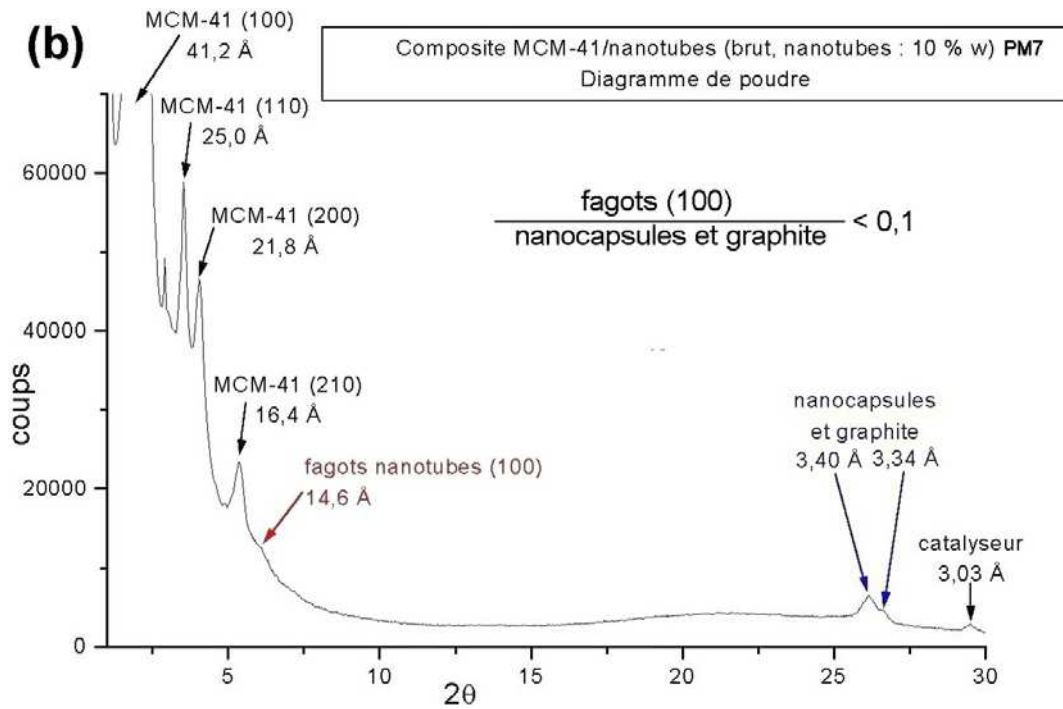


Figure 27. Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudres (et sur support de silicium orienté) : (a) des nanotubes bruts (non purifiés) employés pour la synthèse des composites ; (b) du composite brut PM7 (avant extraction du tensioactif) à 10 %w de SWNTs.

3.4 Caractérisation par diffusion Raman

3.4.1 Introduction

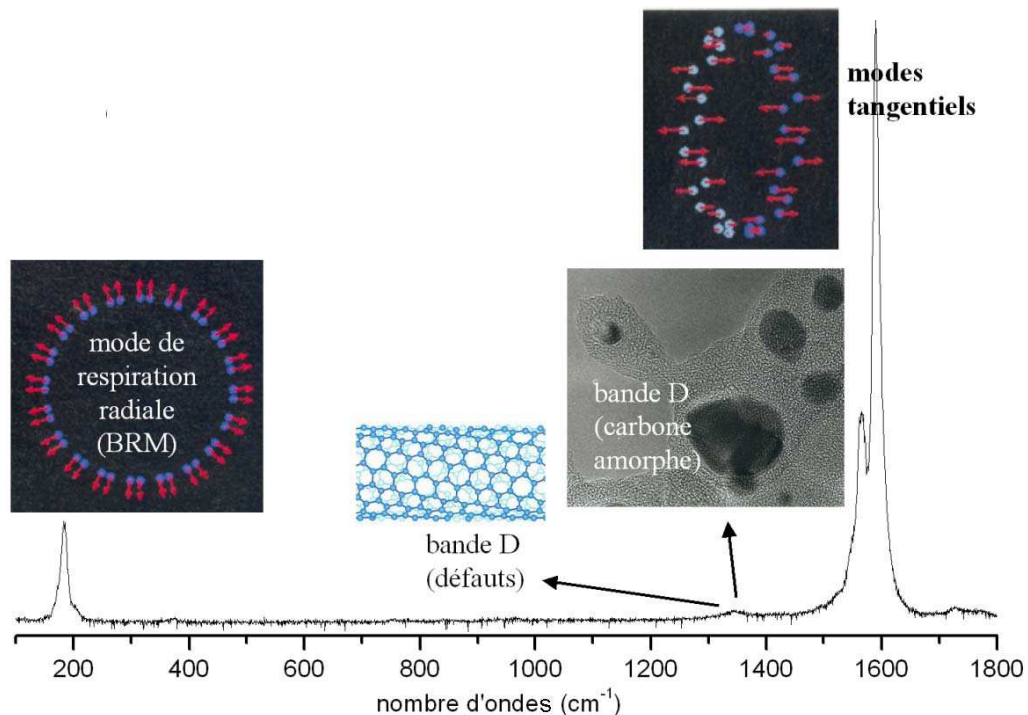


Figure 28. Spectre de diffusion Raman « typique » d'un échantillon de nanotubes de carbone monocouches (il s'agit ici de SWNTs de marque *Tubes@Rice*, à 514 nm).

Le spectre typique d'un nanotube en diffusion Raman comporte trois types de signaux (cf. Figure 28) :

- A basses fréquences, généralement entre 160 et 200 cm^{-1} , se situent **les modes de respiration radiale** (ou *modes radiaux*). Il s'agit d'un mode où les atomes de carbone vibrent dans un plan perpendiculaire à l'axe du SWNT. Son nombre d'ondes est inversement proportionnel au diamètre du tube.
- Vers les 1300 cm^{-1} on peut trouver **la bande D**, qui apparaît lors de l'introduction de désordre dans un réseau graphitique. Elle comporte deux composantes : la première traduit la présence de défauts dans le réseau graphène des parois des SWNTs (heptagones, pentagone, ...). La seconde composante provient d'impuretés carbonées moins structurées que les SWNTs (qu'on regroupe sous le terme *carbone amorphe*).
- Enfin, à plus hautes fréquences (vers 1600 cm^{-1}), on trouve **les modes tangentiels**, où les carbones vibrent parallèlement à l'axe du nanotube.

3.4.2 Bande D

La Figure 29 représente les spectres Raman à 1064 nm des composites PM7 et PM8, avant et après extraction du CTAB. Dans ces spectres n'apparaissent que les signaux liés aux nanotubes. En effet, la matrice inorganique ne donne aucun signal dans cette plage de fréquences, et le tensioactif en donne très peu par rapport aux SWNTs, même dans le cas des composites bruts. On peut remarquer en premier lieu une forte **augmentation de l'intensité de la bande D**, par rapport au spectre des SWNTs initiaux. Cette augmentation est due aux défauts induits par la sonification haute densité utilisée pour réaliser la dispersion aqueuse de nanotubes (préparation du *mélange structurant* dans la Figure 13). On a fait de choix d'une durée de sonification plus courte pour la préparation de PM8, de manière à réduire la création de défauts sur les tubes. On constate effectivement que la bande D de PM8 est plus faible que celle de PM7.

3.4.3 Modes radiaux

On constate tout d'abord une **diminution de l'intensité des modes radiaux**. Comme nous le verrons dans les Chapitres 3 et 4, cette diminution est inhérente à un greffage covalent des parois des nanotubes et observée simultanément à un accroissement de la bande D. En effet, l'engagement d'un carbone des parois dans une liaison covalente exotube introduit un défaut dans le réseau graphène. Dans notre cas, c'est la sonification prolongée qui a conduit à l'oxydation de certains carbones. Les ultrasons peuvent conduire localement à des températures et des pressions très élevées (cf. Annexe D), qui entraînent une réaction entre le solvant (dans notre cas, l'eau) et les nanotubes. On peut remarquer que c'est bien pour la durée de sonification la plus importante (PM7) que les modes radiaux sont les plus affaiblis.

A propos de la **fréquence des modes radiaux**, regardons si l'augmentation observée de $166-162 = 4\text{ cm}^{-1}$ est cohérente avec le modèle avancé. L'oxydation des parois n'entre pas en considération car, nous le verrons aussi dans les Chapitres 3 et 4, la fonctionnalisation ne modifie pas les nombres d'ondes de ces modes. Par conséquent, deux facteurs vont influencer sur ces nombres d'ondes : i) la séparation des fagots en tubes isolés ; ii) l'insertion de ces tubes dans les mésopores.

L'effet fagot est le durcissement des modes radiaux entraînés par l'empilement des nanotubes en fagots. Cela se traduit par une augmentation de fréquence de quelques %, par rapport à la valeur calculée pour un nanotube isolé. D'après Henrard et coll.,⁵⁸ cette augmentation est de ~ 10 % pour le diamètre qui nous intéresse (environ 14 Å), soit 1,7 cm⁻¹. **La séparation des fagots en SWNTs isolés** devrait donc nous conduire à 162-2 = 160 cm⁻¹.

Dans un deuxième temps, il nous faut considérer **la contrainte exercée par la matrice inorganique sur les parois des nanotubes**, qui doit se traduire normalement par un durcissement des modes radiaux. Il est par contre difficile d'évaluer l'augmentation du nombre d'ondes que cela entraîne. Il n'existe pas en effet de précédents dans la littérature sur des composites oxydes poreux/SWNTs. Nous disposons de données spectroscopiques sur des composites PMMA/SWNTs réalisés à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel.^{59,60,61} Sur ce type de composés se posait le même type de question, à savoir si les nanotubes insérés dans la matrice sont en fagots ou au contraire isolés. Suivant que le polymère exerce **sa contrainte sur des tubes isolés ou en fagots, l'accroissement de fréquence qui en résulte ne sera pas le même**. Des calculs ont permis de déterminer un ordre de grandeur de cet accroissement dans les deux cas de figure.⁵⁹ Dans le cas où la pression du PPMA s'exercerait sur des nanotubes individuels, la fréquence des modes respiratoires serait modifiée selon la relation :

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 = 1 + \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{E}{1-2\nu} \frac{d}{2k}$$

où :

- ω_0 est le nombre d'ondes du mode radial d'un nanotube libre,
- ω est le nombre d'ondes d'un nanotube isolé dans le polymère,
- E est le module d'Young du PMMA (3,3 GPa),
- $\nu = 0,3$ est le coefficient de Poisson du PMMA,
- d est le diamètre du nanotube,
- k est la constante de force carbone-carbone.

Pour un tube (10,10) (diamètre 13,6 Å), le nombre d'ondes augmente de 1 cm⁻¹, valeur insuffisante pour décrire les spectres (le $\Delta\omega$ observé est de ≈ 10 cm⁻¹). Dans le cas où les SWNTs sont en fagots (6 tubes par fagot, par hypothèse), une nouvelle constante de force est introduite, relative aux interactions inter-tubes. Une valeur de 11 cm⁻¹ est alors obtenue, beaucoup plus proche des résultats expérimentaux. **Dans notre cas, on doit s'attendre à un effet accru** car l'aluminosilicate est bien plus rigide que le PMMA (E plus élevé), c'est-à-dire :

- $\Delta\omega_{\text{fagots}} > 10$ cm⁻¹ si les nanotubes sont en fagots ;
- $\Delta\omega_{\text{isolés}} > 1$ cm⁻¹ s'ils sont isolés dans les mésopores.

Dans la mesure où nous observons expérimentalement un accroissement de 6 cm⁻¹ (166 cm⁻¹ moins les 160 cm⁻¹ correspondant à un nanotube isolé libre), **le durcissement des modes radiaux dans nos composites nous laisse à penser que les SWNTs sont isolés**.

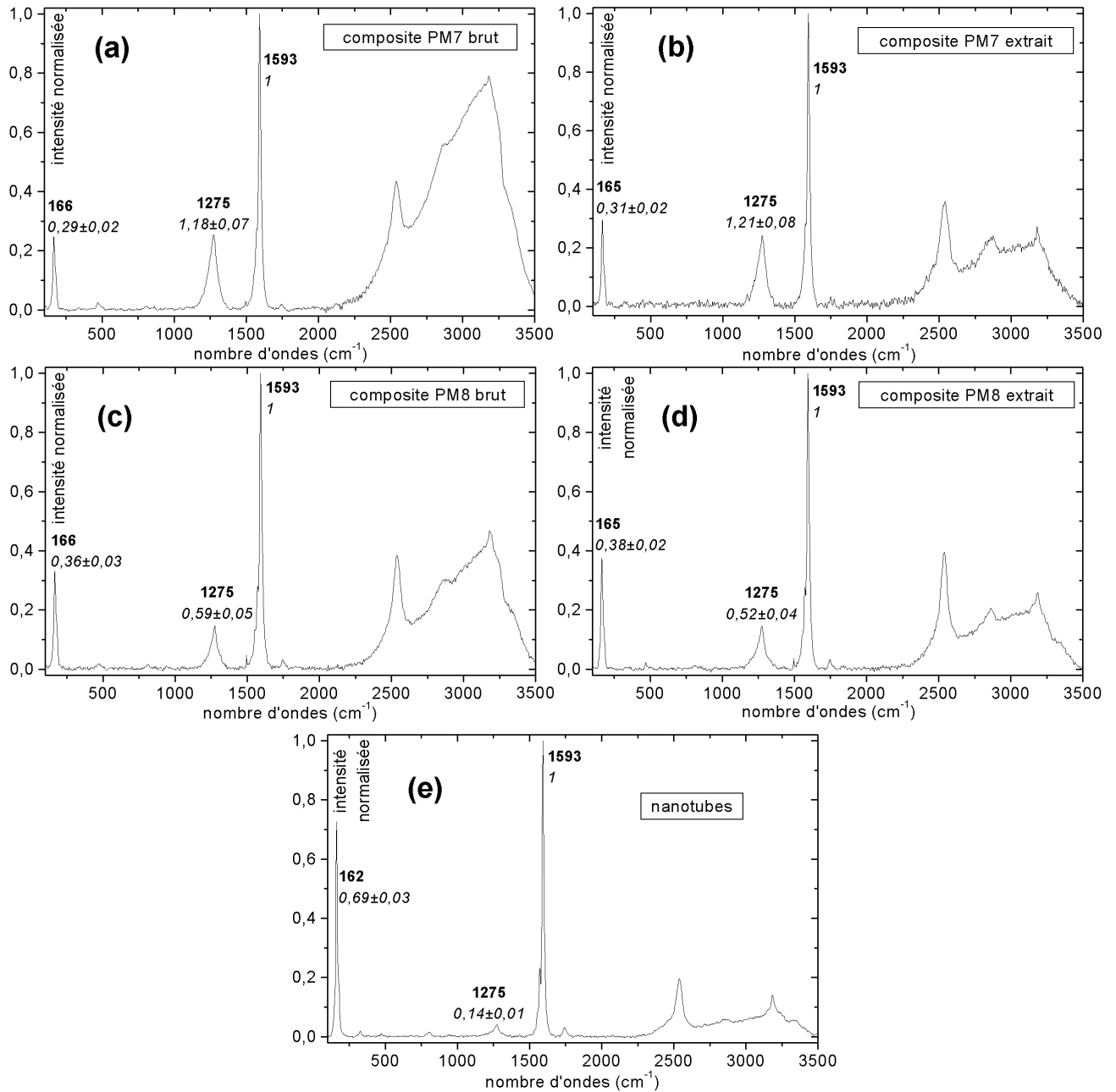


Figure 29. Spectroscopie de diffusion Raman à 1064 nm des nanotubes avant leur incorporation dans les composites (spectre e), ainsi que des composites avant et après extraction du tensioactif. Les intensités et les aires sont normalisées en prenant pour référence 1 le mode tangentiel à 1593 cm^{-1} . Sur les spectres sont indiqués en gras les nombres d'ondes (en cm^{-1}) et en italique les aires normalisées.

3.4.4 Effet thermique

En plus des bandes des nanotubes, on observe sur chacun des spectres, y compris celui des nanotubes seuls, une **bosse asymétrique entre 2500 et 3500 cm^{-1}** , qui ne provient pas de l'aluminosilicate. Également observée dans le cas des composites PMMA/SWNTs,⁵⁹ Stéphan et coll. l'ont imputée à un **effet thermique** (émission du corps noir). On peut d'ailleurs constater assez facilement qu'elle croît fortement avec la puissance du laser. Nos observations sont tout à fait cohérentes avec cette explication :

- Si l'on compare les spectres (a) et (e) de la Figure 29, on constate un accroissement de cette bosse lorsque les nanotubes sont insérés dans l'aluminosilicate. Cela s'explique par le fait que le matrice inorganique est un isolant thermique.
- L'évacuation de la chaleur au travers du composite s'effectuant uniquement à travers les nanotubes (qui sont de bons conducteurs thermiques), si l'on augmente la concentration en SWNTs, la bosse doit diminuer. C'est effectivement le cas lorsque l'on compare les spectres (a) et (c).
- Le tensioactif, isolant thermique, est principalement adsorbé sur la surface hydrophobe des nanotubes. On peut donc s'attendre à une régression de la bosse après extraction du tensioactif. Cette diminution est bien observée dans les spectres (b) et (d) des composites extraits.

3.5 Caractérisation par adsorption de gaz

3.5.1 Isotherme de PM5 et PM7 calcinés

Après calcination sous air à 650°C de l'**aluminosilicate PM5**, les mésopores sont vidés de leur tensioactif. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de PM5 calciné est typique d'un MCM-41 classique (cf. Figure 6), si ce n'est la présence d'une hystérèse en désorption. Elle indique la présence de pores en forme de bouteille, avec un goulot un peu inférieur au corps. C'est une déformation assez courante parmi les mésoporeux de type MCM-41. Le tracé de la fonction B.E.T. (cf. Annexe G) nous permet d'aboutir à une surface spécifique $S_{\text{BET}} = 921 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les pores étant cylindriques, on peut calculer leur diamètre interne moyen par la relation $d_{\text{moyen}} = 4V_{\text{T}}/S_{\text{BET}}$, où V_{T} est le volume total adsorbé. On obtient ainsi $d_{\text{moyen}} = 36,5 \text{ Å}$.

On peut remarquer un « saut » à basses pressions relatives (vers 0,01, avant la partie linéaire) indiquant la présence de micropores. Ces derniers, de dimensions inférieures, sont en effet remplis à basse pression relative, dès que leurs parois sont recouvertes d'un petit nombre de couches adsorbées.

La calcination du **composite PM7** permet également de libérer toute la porosité de ce composite, en éliminant à la fois les nanotubes et le tensioactif. Il ne reste en principe que les impuretés métalliques des nanotubes (Ni et Y), oxydées par ce traitement thermique sous air. Sur la Figure 31, on constate principalement que la marche entre 0,3 et 0,4 de pression relative est moins abrupte que celle de PM5, ce qui indique que la distribution de diamètres internes de pores est plus large. Cette distribution se situe en outre dans une gamme de valeurs plus faibles car le diamètre moyen est $d_{\text{moyen}} = 31,8 \text{ Å}$ (pour une surface spécifique de $S_{\text{BET}} = 643 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

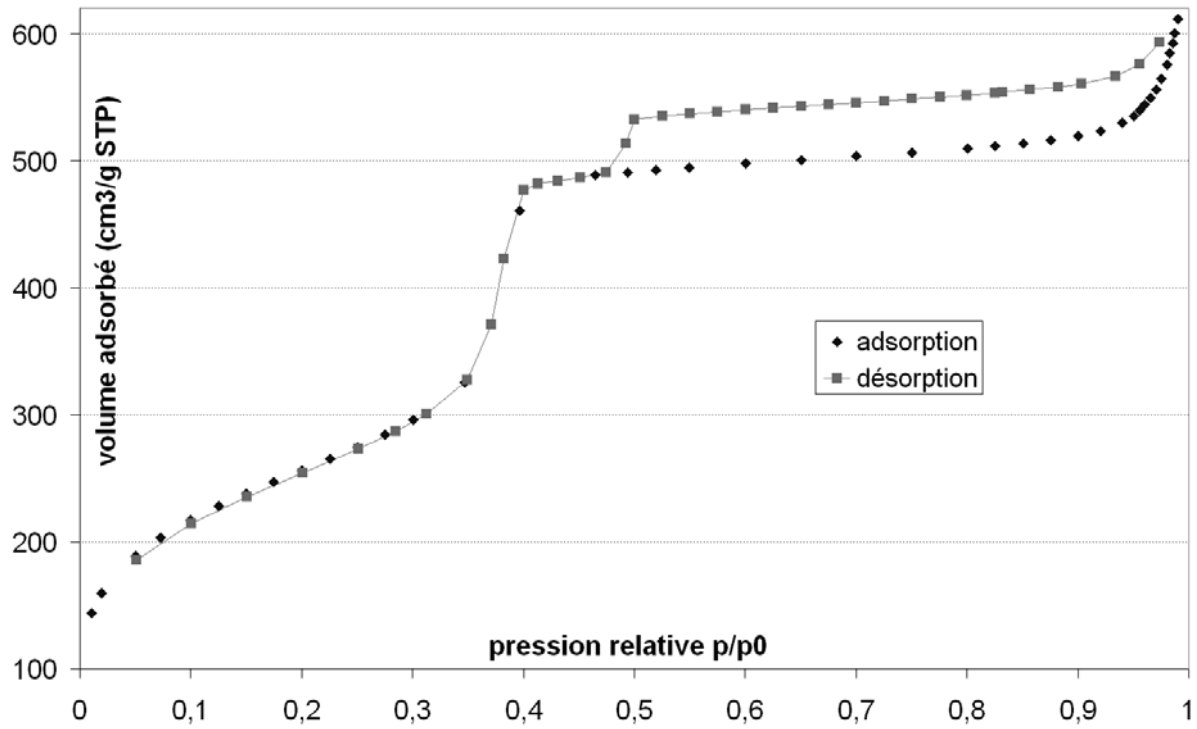


Figure 30. Isotherme d'adsorption/désorption de N_2 de l'aluminosilicate PM5 après calcination.

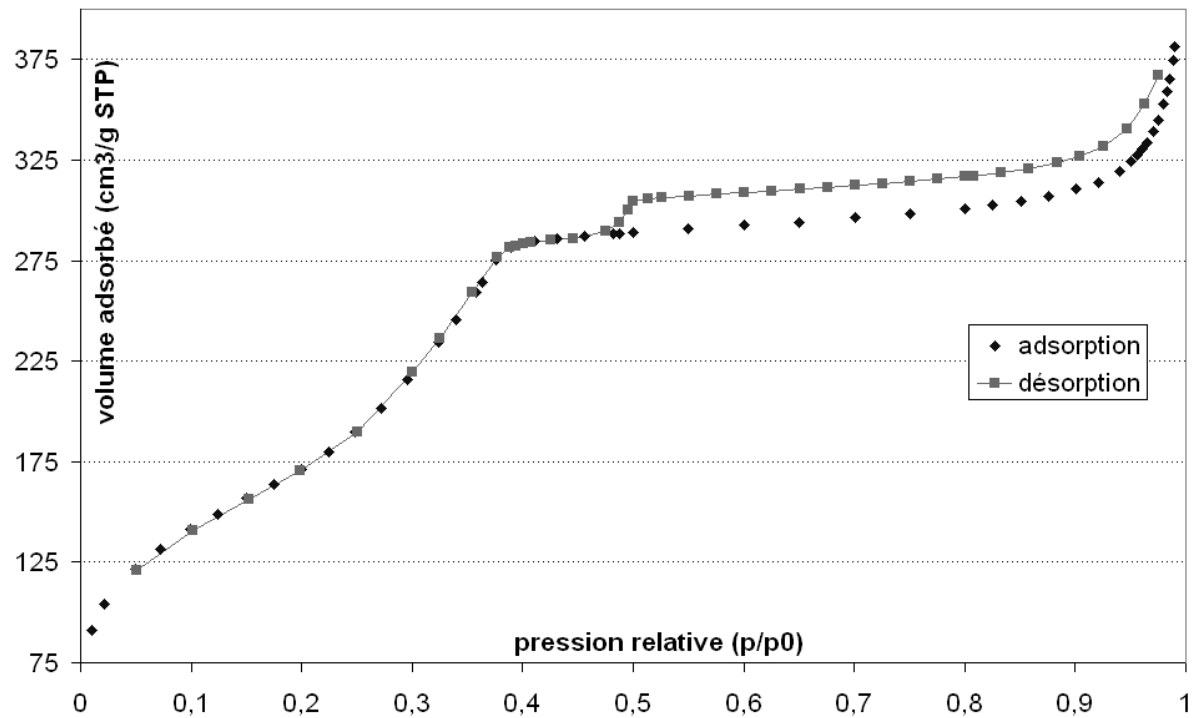


Figure 31. Isotherme d'adsorption/désorption de N_2 du composite PM7 après calcination.

3.5.2 Evaluation du « taux de remplissage » de PM7

Utilisons les données précédentes pour déterminer un ordre de grandeur de la quantité de mésopores occupés par des nanotubes dans le composite MCM-41/SWNTs PM7. Pour cela, déterminons la longueur totale de mésopores contenue dans un gramme de PM7, ainsi que la longueur totale de nanotubes qui y sont insérés (en les mettant bout à bout, isolés). On pourra en déduire un taux de remplissage des pores.

L'isotherme d'adsorption-désorption réalisé uniquement sur la matrice inorganique (PM7 calciné) nous donne accès à la surface spécifique ($S_{\text{BET}} = 643 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et au diamètre moyen ($d_{\text{moyen}} = 31,8 \text{ \AA}$). La longueur totale de pores cylindriques dans un gramme est donc :

$$S_{\text{BET}}/(\pi d_{\text{moyen}}) = 64 \cdot 10^6 \text{ km} \cdot \text{g}^{-1}$$

En supposant un rendement de 100 % sur la condensation de l'aluminosilicate (c'est-à-dire que tous les précurseurs inorganiques engagés se retrouvent dans la charpente mésoporeuse organisée), on obtient 0,28 g de mésoporeux (cf. Annexe A), soit une longueur de pores $L_{\text{pores}} = 18 \cdot 10^6 \text{ km}$.

Estimons à présent la longueur de nanotubes qui sont insérés. 80 mg de collerette brute ont été employés à la synthèse de PM7, dont ~40 %w de nanotubes, soit 30 mg. A raison de 50 000 atomes de carbone pour 300 nm de tube (10,10) (dont le diamètre est de 13,7 Å),⁶² on peut en déduire la longueur de nanotubes : $L_{\text{tubes}} = 9 \cdot 10^6 \text{ km}$. **Le taux de remplissage** est ainsi :

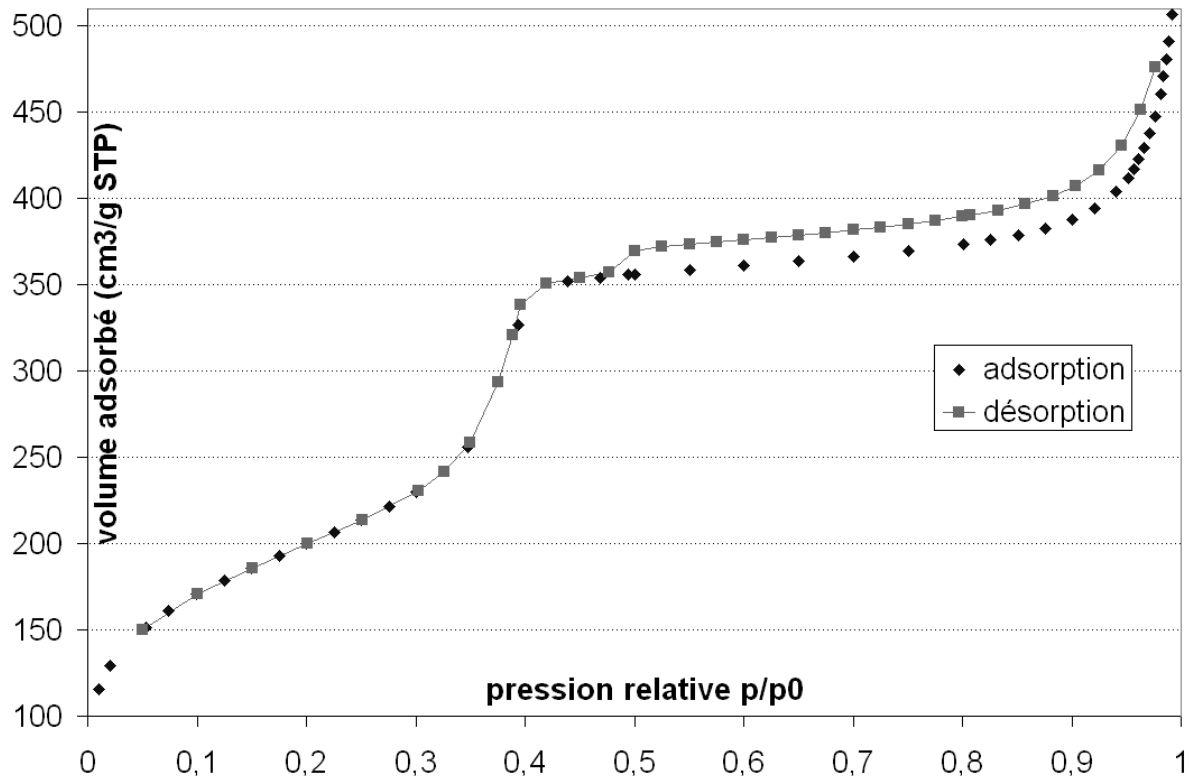
$$\rho = L_{\text{tubes}} / L_{\text{pores}} = 50 \%$$

Dans l'hypothèse où un mésopore ne peut contenir qu'un seul nanotube, la moitié des pores à peine seraient remplis. Dans ces derniers, rappelons que le diamètre interne moyen est de 32 Å. Cela signifie qu'un espace de ~ 8 Å, dans le composite sans CTAB, subsiste entre la paroi d'un nanotube et la matrice d'aluminosilicate. On peut donc en conclure que le composite PM7 extrait doit présenter, dans le cadre de notre modèle, **à la fois de la mésoporosité (mésopores vides) et de la microporosité (mésopores remplis de SWNTs)**. Les parois d'oxyde amorphe d'un mésoporeux contenant souvent elle-mêmes un peu de microporosité,⁶³ il s'agit plus précisément de montrer que PM7 extrait présente significativement plus de microporosité que son analogue calciné.

3.5.3 Isotherme de PM7 extrait

La comparaison des isothermes de PM7 calciné (Figure 31) et extrait (Figure 32) ne permet pas de voir une différence significative dans la zone des basses pressions relatives. Des mesures, qui n'apparaissent pas sur ces deux isothermes, ont été réalisées à très basses pressions (jusque 10^{-6} mmHg), de manière à avoir plus de précisions sur les micropores. Il s'est avéré que les deux échantillons comportent autant de microporosité l'un que l'autre.

A des pressions plus élevées, vers $P/P_0 = 0,3$ à $0,4$, on peut constater que la marche est plus abrupte pour le composite extrait, indiquant une distribution de diamètres internes de pores plus homogène. Cette distribution se situe en outre dans une gamme de valeurs plus élevées car le diamètre moyen est $d_{\text{moyen}} = 36,7 \text{ \AA}$ (pour une surface spécifique de $S_{\text{BET}} = 643 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Figure 32. Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ du composite PM7 après extraction.

4 Conclusions et perspectives

4.1 Caractérisation des composites formés

Si les essais préliminaires ont clairement échoué (voies S⁺I⁻ en milieu basique et S⁰I⁰ en milieux acide ou neutre), il n'en est pas de même pour la voie hydrothermale finalement retenue. La structure des aluminosilicates MCM-41/SWNTs synthétisés selon cette méthode n'est pas encore clairement élucidée. La microscopie électronique à transmission nous a permis d'observer que les mésoporeux synthétisés en présence de SWNTs présentaient, à l'échelle du μm , un aspect différent. En outre, en certains endroits, **des nanotubes isolés ont été aperçus émergeant de mésopores**, tandis qu'aucun fagot pratiquement n'a été observé à la surface et en dehors des grains. **Ces observations, par une technique microscopique, n'ont pas pu être appuyées clairement par des techniques macroscopiques.** Le tableau ci-dessous résume les arguments allant en faveur, ou au contraire à l'encontre, du modèle supposé pour la structure des composites et schématisé sur la Figure 3.

| <i>Observations en faveur du modèle</i> | <i>Observations à l'encontre du modèle</i> |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <u>Diffraction des rayons X</u> : Le diffractogramme du composite PM7 montre une diminution du signal aux bas angles lié à l'empilement des SWNTs en fagots. Séparation des fagots en tubes isolés ou en fagots de très petite taille. | <ul style="list-style-type: none"> <u>Diffraction des rayons X et microscopie à transmission</u> : La valeur de la distance centre à centre entre deux mésopores est la même pour le mésoporeux de référence PM5 et les composites PM7 et PM8. Pas de gonflement du paramètre de maille. |

| <i>Observations en faveur du modèle</i> | <i>Observations à l'encontre du modèle</i> |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • <u>Diffusion Raman</u> : L'augmentation du nombre d'ondes des modes radiaux (6 cm^{-1}) des nanotubes dans les composites indique plutôt que la contrainte de la matrice inorganique s'exerce sur des tubes isolés. | <ul style="list-style-type: none"> • <u>Adsorption-désorption d'azote</u> : Le composite PM7 (taux de remplissage de 50 %) ne présente pas plus de microporosité avant calcination qu'après. |

4.2 Emploi d'autres types de nanotubes

L'emploi de nanotubes monocouches comme agent structurant dans la synthèse d'oxydes mésoporeux se heurte principalement au **problème de la stabilité des dispersions colloïdales** de SWNTs. Les dispersions de nanotubes en milieu aqueux, avec un tensioactif, sont très sensibles à l'adjonction d'autres solutés, et plus particulièrement les espèces ioniques. Dès lors que la cinétique d'agrégation des nanotubes est plus rapide que celle de la croissance de la matrice inorganique, les SWNTs ne peuvent plus jouer le rôle d'agent structurant.

C'est pourquoi la **modification des propriétés de surface des nanotubes** monocouches sera l'objet principal de la suite de cet exposé. Il s'agira principalement d'accroître la stabilité des dispersions en milieu liquide, **en introduisant des forces répulsives** entre les parois des nanotubes. Ces forces sont issues de groupes liés aux parois de manière covalente ou non. En ce qui nous concerne, nous nous intéresserons à deux types de fonctionnalisations covalentes : la fluoration, et le greffage électrochimique de groupes aryles.

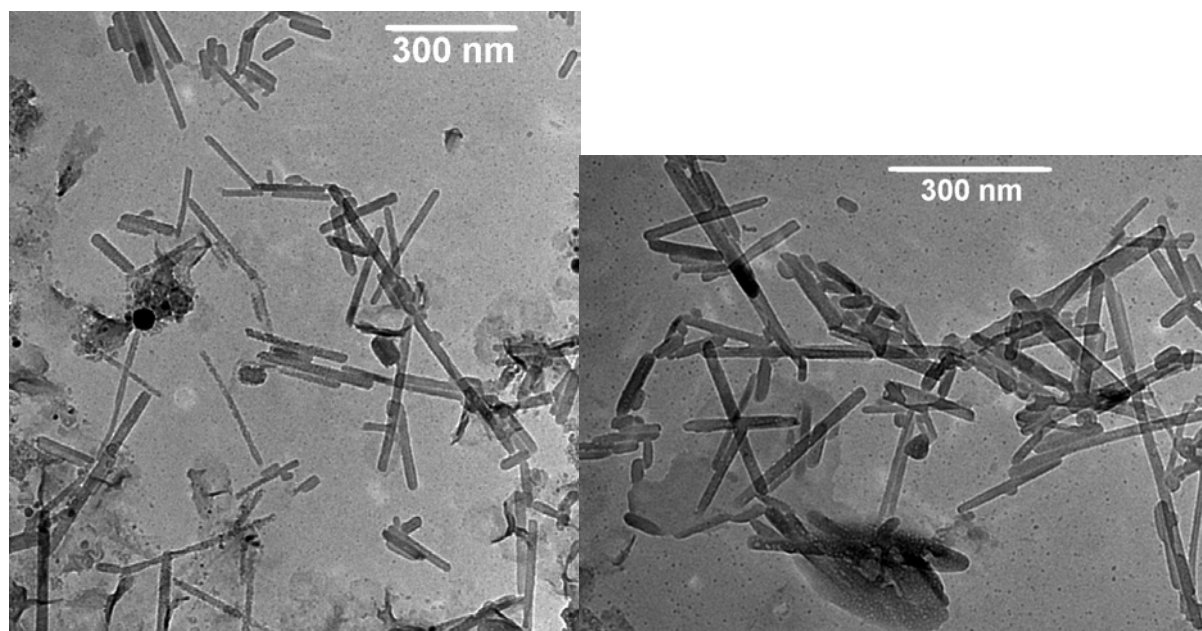


Figure 33. Images MET de fagots de nanotubes coupés par sonification basse densité en milieu sulfonitrique (il s'agit encore d'une collerette brute produite par arc électrique au GDPC).

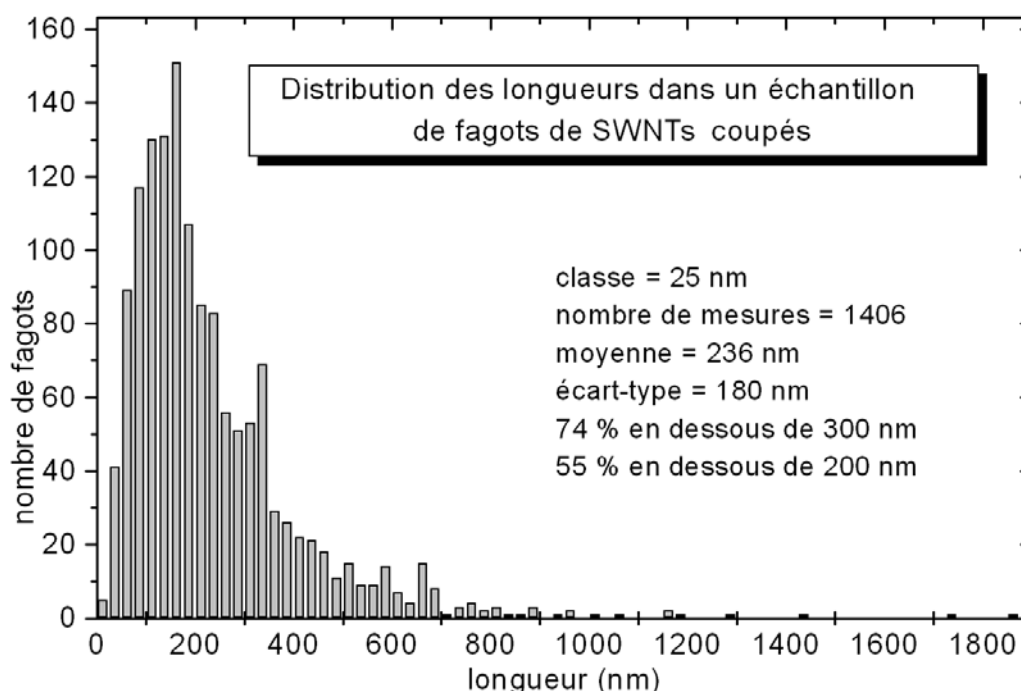


Figure 34. Histogramme de distribution des longueurs de fagots de nanotubes coupés par sonification basse densité en milieu sulfonitrique. La distribution a été déterminée sur la base des images MET.

Nos perspectives quant à l'utilisation de SWNTs comme agent structurant portent sur l'emploi de tubes fonctionnalisés, mais aussi de **tubes coupés**. En réduisant la longueur des nanotubes, on obtient une meilleure homogénéité au niveau de la forme (plus de boucles et de zones courbées). Les surfaces d'interaction entre tubes adjacents devenant plus faibles, on peut également obtenir des dispersions plus stables. La Figure 33 représente des images de nanotubes que nous avons coupés par sonification basse densité en milieu sulfonitrique, suivant le protocole de Liu et coll.⁶⁴ Bon nombre de tubes présentent une longueur inférieure à 300 nm (Figure 34). Des essais de synthèse de composites MCM-41/SWNTs coupés n'ont pas encore été réalisés.

Références bibliographiques

- [1] **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism**, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710-712.
- [2] **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates**, J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834-10843.
- [3] **Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica**, G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature*, **1995**, 378, 366-368.
- [4] **A neutral templating route to mesoporous molecular sieves**, P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, **1995**, 267, 865-867.
- [5] **Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials**, Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **1994**, 368, 317-323.

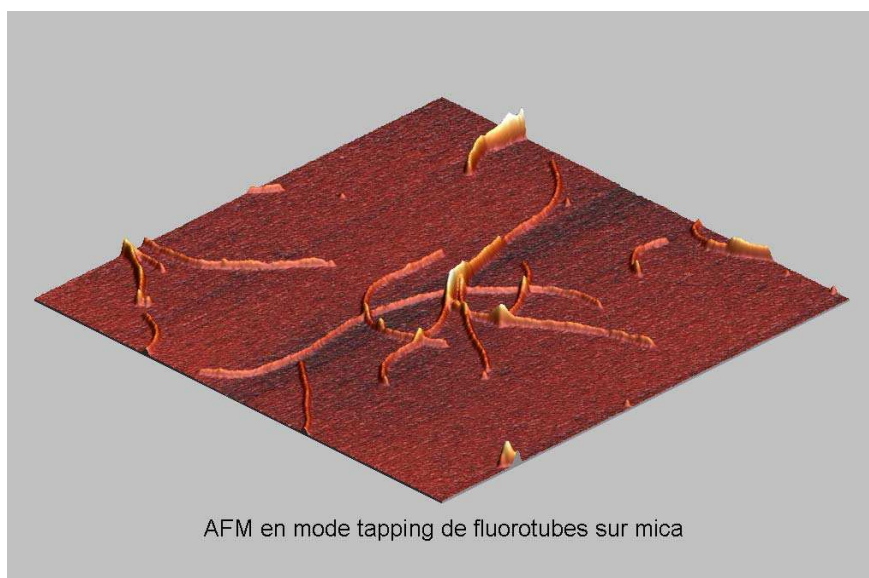
- [6] **Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays**, Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1176-1191.
- [7] **Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angström pores**, D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548-552.
- [8] **Mesoporous silica from lyotropic liquid crystal polymer templates**, C. G. Göltner, S. Henke, M. C. Weissenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 613-616.
- [9] G. Fu, C. A. Fyfe, W. Schwieger, G. T. Kokotailo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1499-1502.
- [10] P. Feng, Y. Xia, J. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Comm.*, **1997**, 949-950.
- [11] **Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds**, P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature*, **1994**, 368, 321-323.
- [12] **Mesoporous yttria-zirconia and metal-yttria-zirconia solid solutions for fuel cells**, M. Mamak, N. Coombs, G. Ozin, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 198-202.
- [13] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature*, **1998**, 396, 152-155.
- [14] **Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves**, D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 874-881.
- [15] J. A. Knowles, M. J. Hudson, *Chem. Comm.*, **1995**, 2083-2084.
- [16] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2014-2017.
- [17] M. Yada, H. Kitamura, A. Ichinose, M. Machida, T. Kijima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3506-3510.
- [18] P. V. Braun, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature*, **1996**, 3, 11.
- [19] A. Corma, *Chem. Rev.*, **1997**, 3, 111.
- [20] **Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials**, J. Y. Ying, C. P. Menhert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 56-77.
- [21] **Modified mesoporous silicate MCM-41 materials : immobilised perruthenate – a new highly active heterogeneous oxidation catalyst for clean organic synthesis using molecular oxygen**, A. Beloch, B. F. G. Johnson, S. V. Ley, A. J. Price, D. S. Shephard, A. W. Thomas, *Chem. Commun.*, **1999**, 1907-1908.
- [22] X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemmer, *Science*, **1994**, 264, 1757.
- [23] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 500.
- [24] **One-step synthesis of high capacity mesoporous Hg²⁺ adsorbents by non-ionic surfactant assembly**, J. Brown, R. Richer, L. Mercier, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2000**, 37, 41-48.
- [25] **Mesoporous silicate sequestration and release of proteins**, Y.-H. Han, G. D. Stucky, A. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9897-9898.
- [26] **Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host**, C. G. Wu, T. Bein, *Science*, **1994**, 266, 1013.
- [27] G. Gu, W. Ding, Y. Du, H. Huang, S. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 2619.
- [28] **Studies of C₆₀ and C₇₀ incorporated in cubic mesoporous silica (MCM-48)**, A. Govindaraj, M. Nath, M. Eswaramoorthy, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 317, 35-39.
- [29] S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science*, **1997**, 278, 264-268.
- [30] A. Firouzi, D. J. Schaefer, S. H. Tolbert, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9466-9477.

- [31] M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler, U. Wiesner, *Science*, **1997**, 278, 1795-1798.
- [32] M. E. Raimondi, T. Maschmeyer, R. H. Templer, J. M. Seddon, *Chem. Comm.*, **1997**, 1843-1844.
- [33] C. Göltner, S. Henke, M. C. Weissenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 613-615.
- [34] Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewlen, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soye, B. Dunn, M. H. Huang, J. I. Zink, *Nature*, **1997**, 389, 364-368.
- [35] G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliot, J. R. Owen, J. H. Wang, *Science*, **1997**, 278, 838-840.
- [36] **Structural study of 3D-hexagonal mesoporous spin-coated sol-gel films**, S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. Babonneau, J.-P. Boilot, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1331-1336.
- [37] **Highly oriented 3D-hexagonal silica thin films produced with cetyltrimethylammonium bromide**, D. Grosso, A. R. Balkenende, P. A. Albouy, M. Lavergne, L. Mazerolles, F. Babonneau, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2085-2089.
- [38] P. Yang, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2033-2036.
- [39] **Doped mesoporous silica fibers : a new laser material**, F. Marlow, M. D. McGehee, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 632-636.
- [40] Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, J. Brinker, *Nature*, **1999**, 398, 223-226.
- [41] **Selective incorporation of inorganic precursors into the channels of MCM-41 by molecular assembly template as a hydrophobic carrier**, M. Ohtaki, K. Inata, K. Eguchi, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2582-2584.
- [42] **Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes**, A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **1996**, 273, 483-487.
- [43] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science*, **1995**, 267, 1138-1143.
- [44] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, **1993**, 261, 1299-1303.
- [45] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **1996**, 271, 1267-1269.
- [46] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 108, 461-464.
- [47] D. M. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3126-3136.
- [48] **Purification and size-selection of carbon nanotubes**, J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forró, W. A. de Heer, A. Châtelain, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 827-831.
- [49] **Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes**, B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science*, **2000**, 290, 1331-1334.
- [50] Firouzi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3596.
- [51] Boissière et al., *J. Chem. Commun.*, **1999**, 2047.
- [52] **Preparation of mesoporous aluminosilicates in the presence of lecithin : a simulation of biomineralization process**, Y. G. Goltsov, L. A. Matkovskaya, Z. V. Smelaya, V. G. Il'in, *Mendeleev Commun.*, **1999**, 241.
- [53] **Purification of single-wall carbon nanotubes**, Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, *Solid State Communications*, **1999**, 112, 35-37.

- [54] **Purification of single-wall carbon nanotubes by using ultrafine gold particles**, E. Mizoguti, F. Nihey, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ichihashi, K. Nakamura, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 321, 297-301.
- [55] **A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials**, A. C. Dillon, T. Genett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, M. J. Heben, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 1354-1358.
- [56] C. Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Materials*, **1993**, 2, 17.
- [57] **Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique**, C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature*, **1997**, 388, 756-758.
- [58] **Van der Waals interaction in nanotube bundles : consequences on vibrational modes**, L. Henrard, E. Hernández, P. Bernier, A. Rubio, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, R8521-R8524.
- [59] **Spectroscopie Raman et propriétés de transport de nanotubes de carbone et de composites nanotubes-polymère**, Christophe Stéphan, *thèse de doctorat de l'Université de Nantes*, 26 octobre **2000**.
- [60] **Raman characterization of single walled carbon nanotubes and PMMA-nanotubes composites**, M. Lamy de la Chapelle, C. Stéphan, T. P. Nguyen, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, E. Muñoz, A. Benito, W. K. Maser, M. T. Martinez, G. F. de la Fuente, T. Guillard, G. Flamant, L. Alvarez, D. Laplaze, *Synth. Met.*, **1999**, 103, 2510-2512.
- [61] **Characterization of single-walled carbon nanotubes-PMMA composites**, C. Stéphan, T. P. Nguyen, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, *Synth. Met.*, **2000**, 108, 139-149.
- [62] **Dissolution of single-walled carbon nanotubes**, M. H. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 834-840.
- [63] **Evaluating pore sizes in mesoporous materials : a simplified standard adsorption method and a simplified Broekhoff-de Boer method**, W. W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G. D. Stucky, *Langmuir*, **1999**, 15, 5403-5409.
- [64] **Fullerene pipes**, J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Randall Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, **1998**, 280, 1253-1256.

Chapitre 3 : Fluoration de nanotubes monocouches

| | |
|--|------------|
| 1 Méthodes de fonctionnalisation et objectif..... | 109 |
| 1.1 Les différentes voies de fonctionnalisation | 109 |
| 1.1.1 Fonctionnalisations covalentes..... | 109 |
| 1.1.2 Fonctionnalisations non covalentes..... | 110 |
| 1.1.3 Réversibilité | 112 |
| 1.2 Objectifs de la fonctionnalisation | 113 |
| 1.2.1 Nos objectifs..... | 113 |
| 1.2.2 Autres exemples | 114 |
| 1.2.3 Le choix de la fluoration | 115 |
| 2 Réaction de fluoration..... | 115 |
| 2.1 Traitements préalables..... | 115 |
| 2.2 Montage expérimental..... | 119 |
| 3 Caractérisations spectroscopiques..... | 120 |
| 3.1 Spectroscopie de photoélectrons X | 120 |
| 3.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge..... | 122 |
| 3.3 Spectroscopie de diffusion Raman | 122 |
| 3.3.1 Modes radiaux | 122 |
| 3.3.2 Bande D..... | 125 |
| 3.3.3 Modes tangentiels..... | 125 |
| 4 Caractérisation structurales..... | 126 |
| 4.1 Microscopie à transmission | 126 |
| 4.2 Microscopie à force atomique..... | 126 |
| 5 Réaction de défluoration..... | 132 |
| 5.1 Défluoration de fluorotubes en solution..... | 132 |
| 5.2 Défluoration de fluorotubes supportés..... | 134 |
| 6 Conclusions et perspectives | 138 |
| 6.1 Apports au sujet de la fluoration des SWNTs..... | 138 |
| 6.2 Perspectives..... | 138 |
| Références bibliographiques | 140 |



AFM en mode tapping de fluorotubes sur mica

1 Méthodes de fonctionnalisation et objectif

1.1 Les différentes voies de fonctionnalisation

1.1.1 Fonctionnalisations covalentes

Les premiers exemples de fonctionnalisation covalente sont des oxydations des carbones suite à un traitement acide.^{1,2} De telles **oxydations en phase liquide** induisent la formation sur les parois de fonctions oxygénées diverses ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$). La publication de Liu et coll.² relate la coupure de SWNTs après un traitement acide prolongé (24 h) en présence d'USBD. Les **tubes coupés** présentent une distribution de longueurs autour de ~ 280 nm. Ce sont les acides carboxyliques, présents sur toute la surface des parois mais plus particulièrement aux niveaux des extrémités, qui sont employés pour greffer des groupements par le biais de liaisons esters ou amides. Des thiols,^{2,3} des polyoxyéthylènes⁴ ou encore de longues chaînes alkyles^{5,6} peuvent ainsi être greffés sur des tubes coupés. C'est par greffage de chaînes en C_{12} suivant cette méthode que furent **obtenues les premières solubilisations de nanotubes coupés** (cf. Figure 1). Une quantification des dodécyles greffés par spectroscopie infrarouge en solution⁷ a permis de prouver par la suite que les COOH , et donc les dodécyles, n'étaient pas seulement présents au niveau des extrémités (comme présumé initialement^{5,6}) mais aussi des parois.

Une méthode analogue en trois étapes (oxydation à l'acide, traitement au SOCl_2 , greffage de groupes solubilisants) fut par la suite décrite pour **solubiliser des MWNTs et des SWNTs non coupés**.⁸ Les groupes solubilisants utilisés dans ce cas étaient beaucoup plus encombrants, comme des dendrons à 4 chaînes en C_{16} autorisant une dissolution dans le THF ou le chloroforme. La formation d'un zwitterion a également été testée comme méthode de solubilisation de tubes non coupés, par formation de liaisons ioniques entre les carboxylates issus d'un traitement acide et des ammoniums primaires en C_{18} .⁹ Notons enfin que l'étape d'oxydation peut être effectuée en phase gazeuse avec de l'ozone.¹⁰

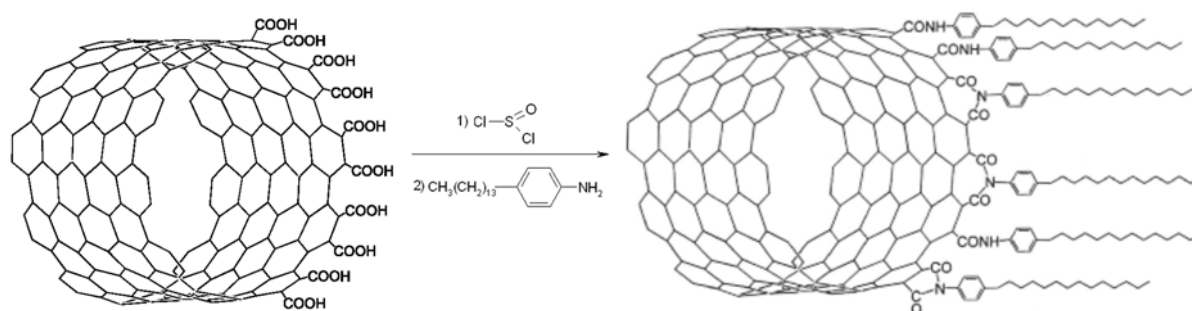


Figure 1. Schématisation de la réaction de greffage de chaînes alkyles en C_{12} par formation de liaisons amides au niveau de l'extrémité d'un SWNT (10,10) coupé.⁶ Des solubilités de $\sim 1 \text{ g.L}^{-1}$ sont observées dans des solvants organiques tels que le CS_2 , le toluène ou le 1,2-dichlorobenzène.

Du fait de la réactivité du C_{60} fluoré, qui peut donner lieu à des substitutions nucléophiles,¹¹ la **fluoration des nanotubes** a également été explorée, avec l'espoir d'obtenir de forts taux de greffages, que ce soit sur les parois ou aux extrémités. Décrite sur des MWNTs,^{12,13} puis sur des SWNTs,¹⁴ la fluoration de nanotubes a pu donner lieu à des substitutions nucléophiles avec des alkylolithiums,¹⁵ toujours dans l'objectif de greffer de longues chaînes.

On peut répertorier trois autres types de réactions d'addition sur les liaisons insaturées du réseau graphène des parois :

- la **cycloaddition** de nitrènes (Figure 2),¹⁶ de dichlorocarbène,^{17,18} d'ylures azotés ;¹⁹
- l'**addition de carbènes nucléophiles** ;¹⁶
- l'**addition de radicaux aryles** formés à partir de sels de diazonium, soit par réduction électrochimique de diazoniums dissous,^{20,21} soit par décomposition thermique de diazoniums générés *in situ* ;²²
- l'**addition de radicaux alkyles** générés par voie photochimique.¹⁶

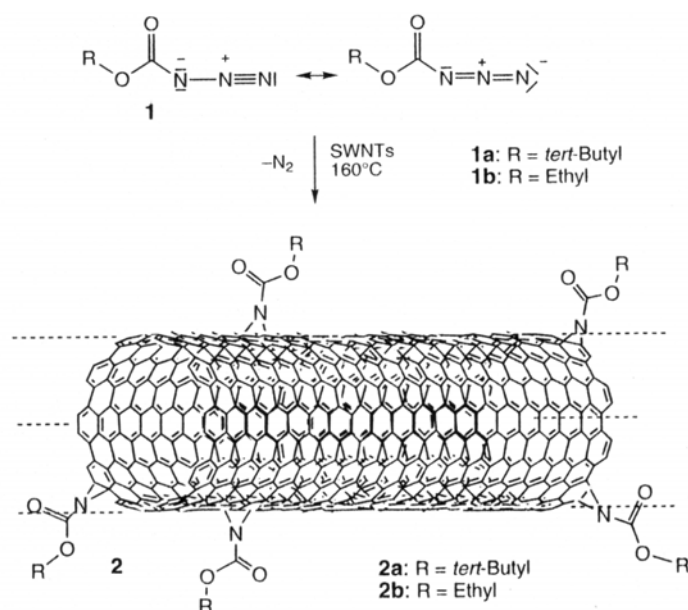


Figure 2. Fonctionnalisation des parois d'un nanotube monocouche par cycloaddition de nitrènes.¹⁶

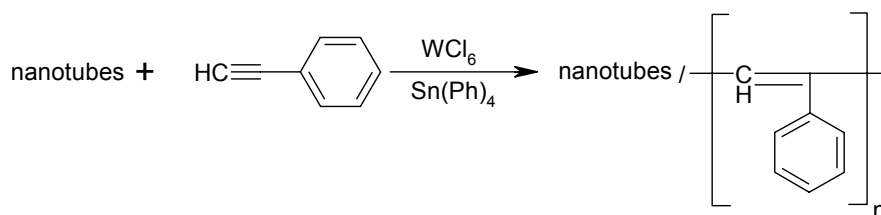
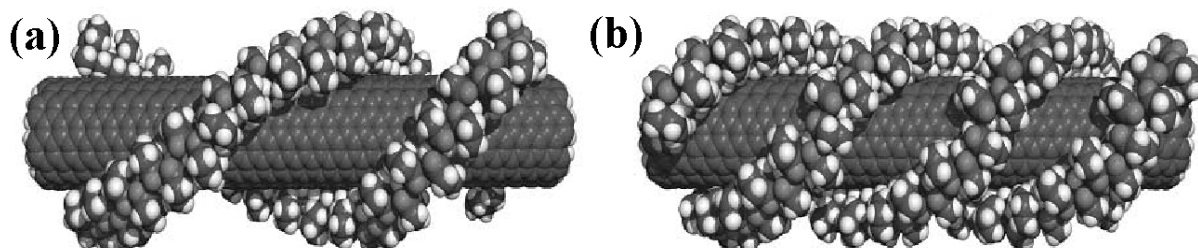
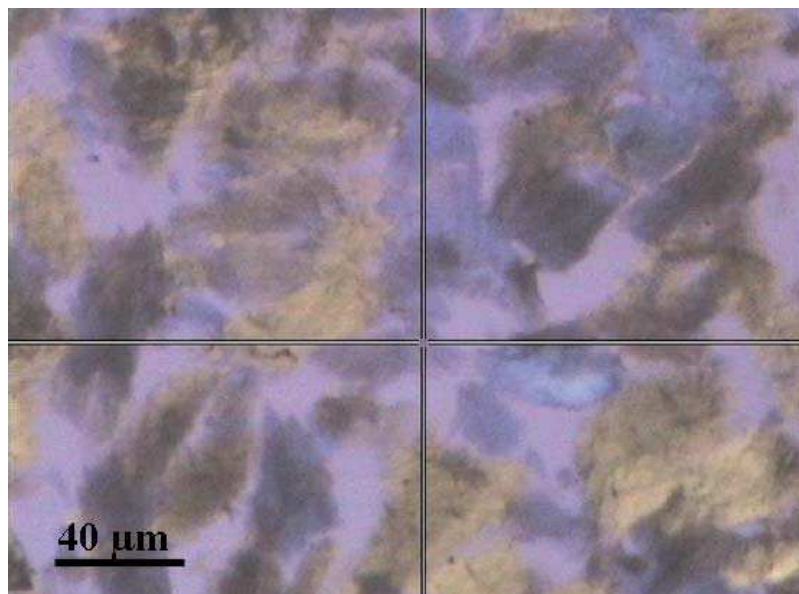
1.1.2 Fonctionnalisations non covalentes

Depuis peu se développe un nouveau type de fonctionnalisation : l'enroulement de polymères autour de nanotubes. C'est un type de fonctionnalisation très novateur car il n'y a pas de liaisons covalentes entre le polymère « greffé » et le nanotube support. Cela permet la **manipulation en phase liquide de tubes aux parois intactes**, donc aux propriétés physiques inchangées.

Deux approches ont été décrites jusqu'à présent dans la littérature :

- La synthèse *in situ* du polymère autour du nanotube.²³
- L'incubation des nanotubes en présence d'une solution aqueuse du polymère.^{24,25}

Tang et coll. relatent l'enroulement de poly(phénylacétylène) (PPA) autour de nanotubes de carbone multicouches.²³ Les MWNTs sont mis en présence d'une solution du monomère, le phénylacétylène. Ce dernier s'adsorbe sur les nanotubes en interagissant par l'intermédiaire du proton allylique avec les électrons π de la paroi externe. La réaction de polymérisation est ensuite initiée grâce à un catalyseur (cf. Figure 3). Une solubilité de 3,2 g.L⁻¹ est obtenue dans le THF pour les MWNTs/PPA.

Figure 3. Réaction de polymérisation *in situ* de poly(phénylacétylène) enroulé autour de MWNTs. ²³Figure 4. Représentations d'arrangements possibles d'une chaîne de PVP autour d'un nanotube (8,8). (a) Enroulement en double hélice. (b) Enroulement en triple hélice. ²⁴Figure 5. Domaines biréfringents d'un gel PVP/SWNTs observé entre polariseurs croisés. ²⁴

O'Connell et coll. décrivent l'enroulement de divers polymères hydrosolubles, chargés ou non, autour de nanotubes monocouches. ²⁴ De bonnes solubilités dans l'eau sont ainsi obtenues. Les nanotubes sont tout d'abord dispersés en milieu aqueux avec du SDS (1 %w SDS ; 0,005 %w SWNTs). Le polymère à enrouler est ajouté, comme le polyvinyl pyrrolidone (PVP), de manière à former une solution à 1 %w. L'incubation est réalisée à 50°C pendant 12 h. Les tubes ainsi fonctionnalisés présentent une solubilité dans l'eau de 1,4 g.L⁻¹. L'enroulement de polystyrène sulfonate (PSS) conduit à des solubilités de 4,1 g.L⁻¹, soit des valeurs bien plus élevées que celles permises par les tensioactifs. ²⁶ Une étude en AFM des objets en solution montre qu'il s'agit de SWNTs isolés, recouverts sur toute leur longueur d'une monocouche de polymère. Une nouvelle méthode de purification enlevant les particules magnétiques ²⁷ a enfin permis une étude de RMN ¹³C en solution, indiquant que le « nanocomposite » SWNT/PVP se comporte vraiment comme une seule entité

supramoléculaire hydrosoluble (cf. Figure 4). Il faut enfin signaler qu'un gel (~ 2 %w SWNTs, 2 %w PVP) peut être isolé par centrifugation. Il présente un comportement nématique (cf. Figure 5) et constitue la **première phase cristal-liquide basée sur des nanotubes**.

1.1.3 Réversibilité

La fonctionnalisation covalente, du fait de l'altération du réseau graphène, entraîne la modification des propriétés physiques des SWNTs, comme les propriétés électroniques. Dans le cas où ce sont précisément ces propriétés que l'on recherche, il faut pouvoir « **défonctionnaliser** » les nanotubes pour retrouver leurs propriétés d'origine. La fonctionnalisation apparaît alors comme une étape transitoire nécessaire pour mettre en forme les nanotubes, mais non comme un fin en soi. Ca sera le cas, par exemple, dans le paragraphe « *Défluoration de fluorotubes supportés* », où la fluoration est juste une étape permettant de déposer sur une surface des nanotubes isolés. Il existe ainsi dans bon nombre de méthodes de fonctionnalisation des réactions inverses permettant de revenir aux nanotubes d'origine :

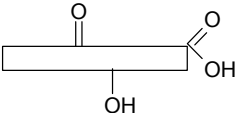
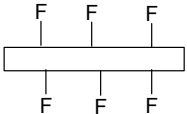
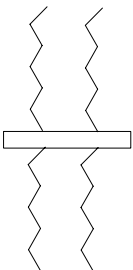
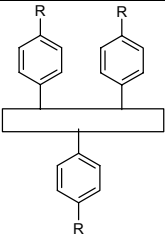
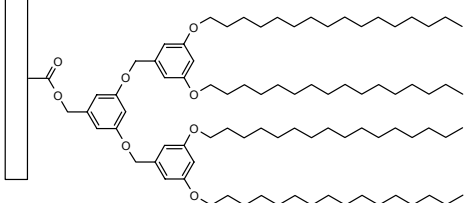
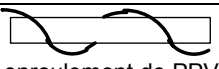
| Fonctionnalisation | Réaction inverse | Référence |
|---|--|-----------------------------------|
|  | recuit sous vide (au moins 350°C) | Kuznetsova et coll. ²⁸ |
|  | réduction dans une solution d'hydrazine | Mickelson et coll. ²⁹ |
|  | calcination sous air à 250°C (1 h) | Boul et coll. ¹⁵ |
|  | chauffage sous argon à 500°C (5 h) | Bahr et coll. ²⁰ |
|  | hydrolyse de la liaison ester (NaH en solution dans le THF à reflux) | Sun et coll. ⁸ |
|  enroulement de PPV | lavage des nanotubes au THF | O'Connell et coll. ²⁴ |

Figure 6. Récapitulation des méthodes de fonctionnalisation possédant une « réaction inverse » permettant de revenir aux nanotubes de carbone initiaux.

1.2 Objectifs de la fonctionnalisation

1.2.1 Nos objectifs

Notre souhait est de fonctionnaliser des nanotubes monocouches afin de poursuivre deux objectifs :

- **obtenir des dispersions les plus stables possibles en milieu liquide ;**
- **manier des macromolécules individuelles plutôt que des fagots.**

Les perspectives d'emploi des ces tubes greffés solubles sont :

- notre objectif premier : **l'utilisation de nanotubes comme moule** dans la synthèse d'oxydes mésoporeux ;
- nos perspectives à plus long terme : la fabrication de **composites ne comportant que des nanotubes isolés** et l'obtention de **nouveaux fluides complexes**.

La préparation de composites ne présentant que des tubes isolés peut se révéler très intéressante lorsqu'on envisage les propriétés mécaniques des nanotubes (cf. Figure 7). Quant à l'obtention de nouveaux fluides complexes, il s'agit pour l'instant d'une présomption fondée sur la très forte anisotropie des SWNTs (les rapports longueur/diamètre sont typiquement de plusieurs milliers). La faible solubilité des nanotubes, même greffés, semble le principal obstacle : il faut en effet atteindre une concentration minimale pour pouvoir observer des phénomènes d'auto-organisation. Les premiers résultats obtenus par O'Connell et coll. (cf. Figure 5)²⁴ sont toutefois très encourageants.

Le **principe de la solubilisation** des nanotubes au moyen de leur fonctionnalisation consiste à lier les SWNTs à des groupes (cf. Figure 8) :

- **qui se repoussent** pour contrer les interactions van der Waals attractives (évaluées à 0,95 eV/nm pour deux tubes (10,10) en interaction³⁰) ;
- **qui ont une affinité pour le milieu de dispersion.**

Donnons un exemple, en citant la dispersion des nanotubes dans l'eau en présence de PSS. Les têtes anioniques (sulfonates) procurent une affinité pour l'eau. En outre, la longue chaîne de polymère assure des répulsions stériques et coulombiennes entre tubes.

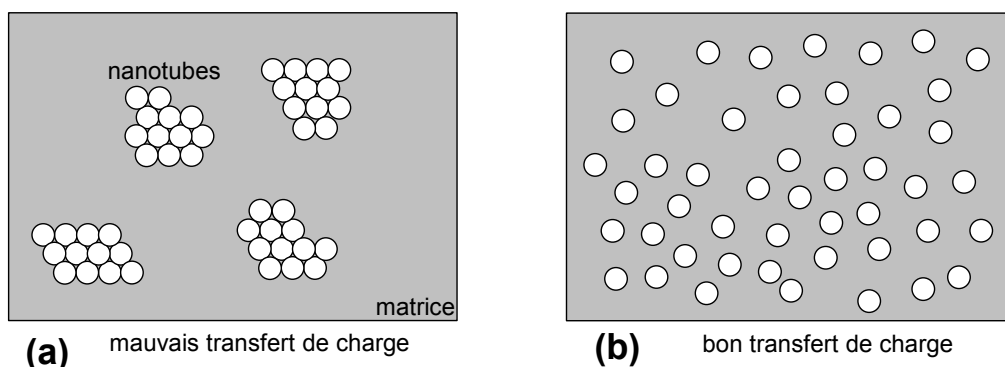


Figure 7. Utilisation de nanotubes comme fibres de renfort pour les matériaux composites : influence de l'agrégation des SWNTs. (a) Lorsque les nanotubes sont agrégés en fagots, le transfert de charge entre les nanotubes et la matrice est relativement mauvais. (b) Si les nanotubes sont isolés, la surface de l'interface nanotubes-matrice est considérablement accrue. Le transfert de charge s'en trouve alors amélioré.

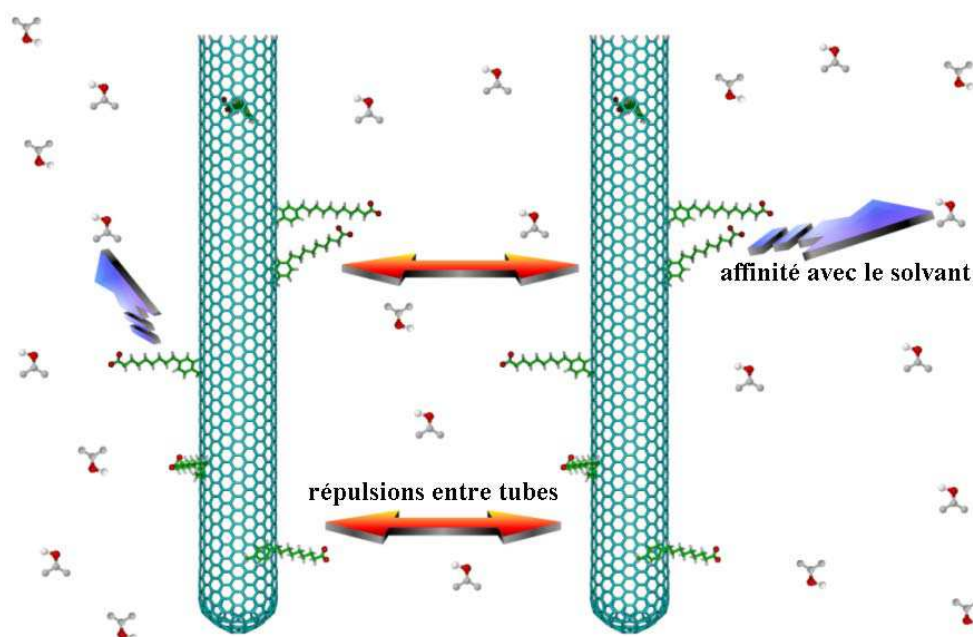


Figure 8. Schématisation du processus de solubilisation de SWNTs par fonctionnalisation.

1.2.2 Autres exemples

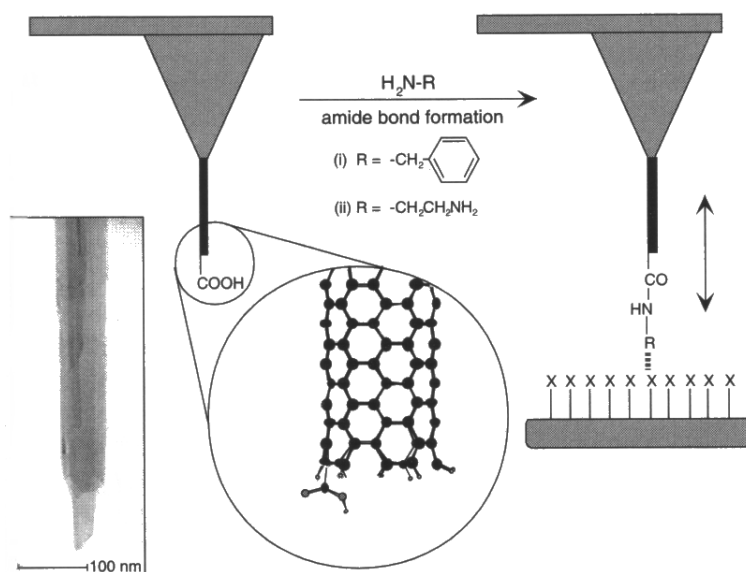


Figure 9. Exemples de greffages, par le biais d'une liaison amide, de groupements permettant une interaction spécifique entre une pointe AFM (en nanotubes) et une surface présentant des fonctions X. ³²

La fonctionnalisation de nanotubes peut avoir d'autres objectifs que la solubilisation :

- La surface des nanotubes est hydrophobe et leur mouillabilité très faible. Diverses fonctionnalisations ont été testées pour **améliorer, dans des composites polymère/nanotubes, l'adhésion entre les tubes et la matrice**. Cette augmentation d'adhésion doit permettre un meilleur transfert de charge. ³¹
- La présence de fonctions sur les parois des nanotubes peut permettre leur dépôt en des points spécifiques d'une surface, ou encore leur auto-assemblage. Le greffage de thiols

sur des SWNTs coupés a ainsi permis **l'auto-assemblage** de nanotubes sur une surface d'or.³

- La fonctionnalisation d'un nanotube utilisé comme pointe AFM permet d'établir des **interactions spécifiques entre la pointe et la surface** (cf. Figure 9).³² La cartographie chimique d'une surface peut ainsi être établie.
- En guise de **perspectives**, on peut citer comme objectifs l'amélioration des propriétés de limitation optique ou encore l'augmentation de la capacité de stockage de H₂.

1.2.3 Le choix de la fluoration

Nous avons fait le choix de la fluoration pour trois raisons :

- Du fait : i) des répulsions entre atomes de fluor, ii) de liaisons hydrogènes avec les protons alcooliques, les fluorotubes vérifient les deux conditions de la Figure 8 dans les alcools. Une bonne solubilité a été observée dans certains alcools lourds (2-butanol, isopropanol).²⁹
- Les parois des nanotubes étant peu réactives, seul un fort oxydant (comme F₂) autorise des taux de greffages très élevés.
- La liaison carbone-fluor des fluorotubes peut se prêter à des substitutions nucléophiles. Ces derniers constituent ainsi le point de départ d'une chimie organique sur les parois (cf. Figure 10).¹⁵
- La fluoration est décrite comme une fonctionnalisation réversible (cf. Figure 6).

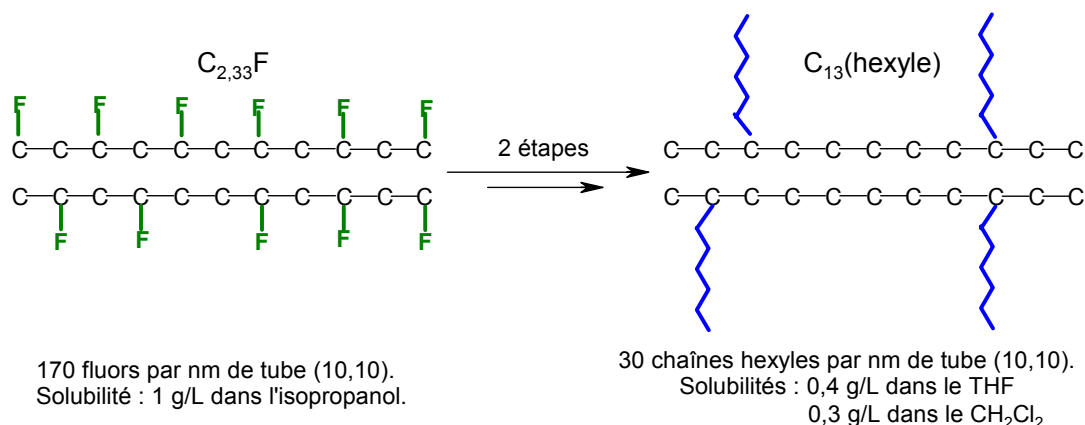


Figure 10. Exemple de substitution nucléophile sur des fluorotubes. La première étape consiste à traiter des fluorotubes avec de l'hexyllithium, la seconde à réduire à l'hydrazine les fluors excédentaires.¹⁵

2 Réaction de fluoration

2.1 Traitements préalables

Les nanotubes employés sont les tubes commerciaux Tubes@Rice, produits par ablation laser et purifiés par filtration tangentielle.³³ Soulignons deux caractéristiques de ces nanotubes, déjà évoqués au Chapitre 1 :

- Le constructeur assure une distribution relativement étroite de **diamètres autour de 1,2 nm** (cf. Figure 32, Chapitre 1), avec un mélange de différentes chiralités.

- La **quantité de catalyseur** présente dans cet échantillon purifié est faible : une analyse thermogravimétrique nous a conduit à une perte de masse de 99,25 % à 820°C (cf. Figure 11).

Les tubes sont vendus en suspension grossière dans l'eau avec du Triton X-100. Ils sont filtrés sur une membrane en téflon (pores de 1 μm \varnothing), rincés abondamment à l'eau puis au méthanol pour les laver du tensioactif, et enfin séchés. Les nanotubes ainsi lavés sont notés TR1. L'observation en microscopie à transmission de TR1 indique la présence d'une fine couche qui recouvre la quasi-totalité des fagots (cf. Figure 12). Il s'agit de produits de décomposition du carbone amorphe suite au traitement acide.

Les tubes TR1 sont repris dans l'éthanol spectroscopique. La dispersion éthanolique est évaporée progressivement sous vide primaire dans un tube en quartz, de manière à en tapisser les parois d'une couche de TR1. Après évaporation complète de l'éthanol, les nanotubes sont séchés sous vide secondaire. Le tube de quartz est enfin scellé sous vide secondaire dynamique ($3,5 \cdot 10^{-8}$ bars) pour être chauffé à 1250°C pendant 17 h. A l'issue de ce **recuit**, un film mince de nanotubes (2 à 5 μm , cf. Figure 13), appelé plus couramment *buckypaper*, est décollé des parois en quartz. Le buckypaper recuit est noté TR2.

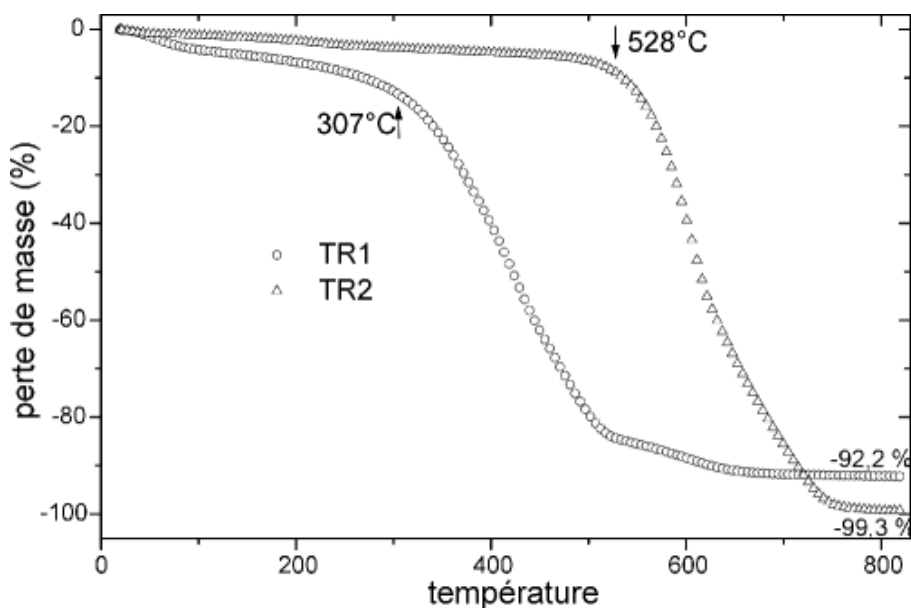


Figure 11. Analyses thermogravimétriques de TR1 (Tubes@Rice après lavages) et TR2 (Tubes@Rice après lavages et recuit).

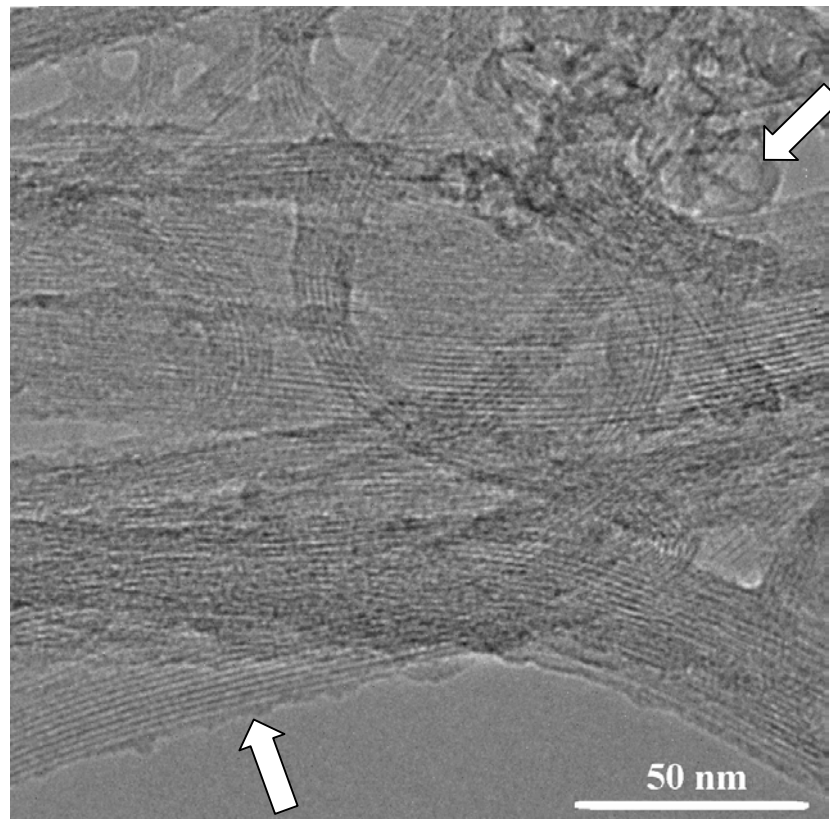


Figure 12. Image MET de TR1 (Tubes@Rice avant recuit). La flèche en haut à droite pointe une nanocapsule vidée de son catalyseur, suite au traitement acide. La flèche en bas à gauche indique la couche qui recouvre bon nombre de fagots, et qui est constituée de produits d'oxydation du carbone amorphe.

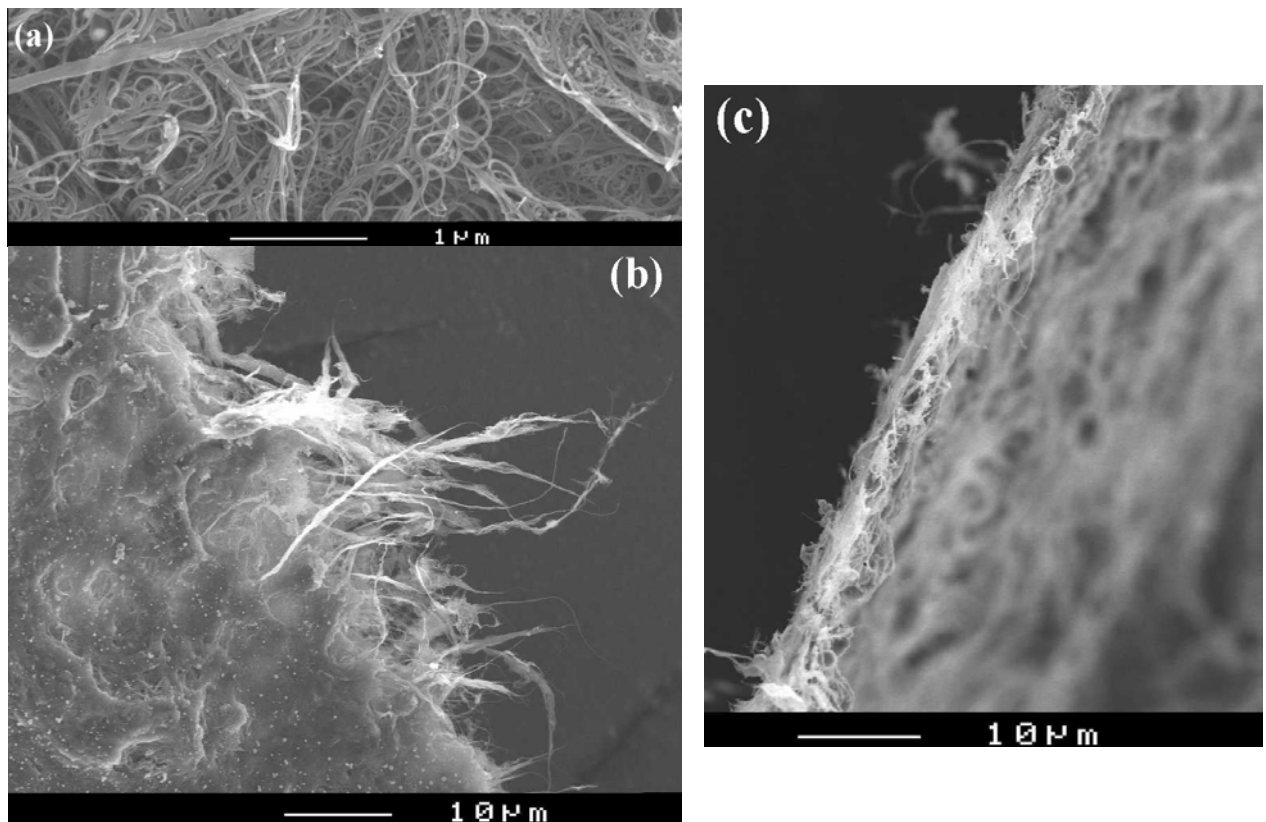


Figure 13. Différentes vues en microscopie à balayage du buckypaper TR2 : (c) sur la tranche, (b) sur le bord du buckypaper coupé au scalpel, (a) agrandissement indiquant la bonne pureté de TR2.

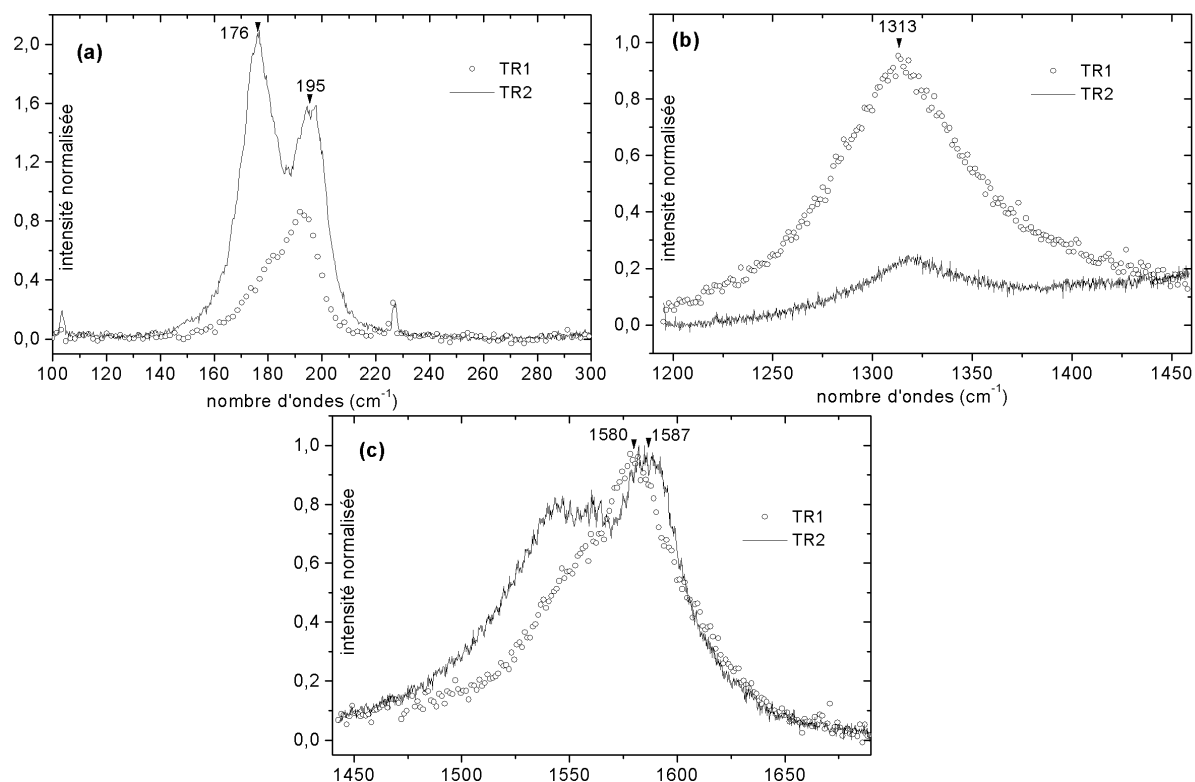


Figure 14. Spectroscopie de diffusion Raman à 676 nm de TR1 et TR2. Les intensités sont normalisées en fixant à 1 l'intensité du mode tangentiel le plus intense.

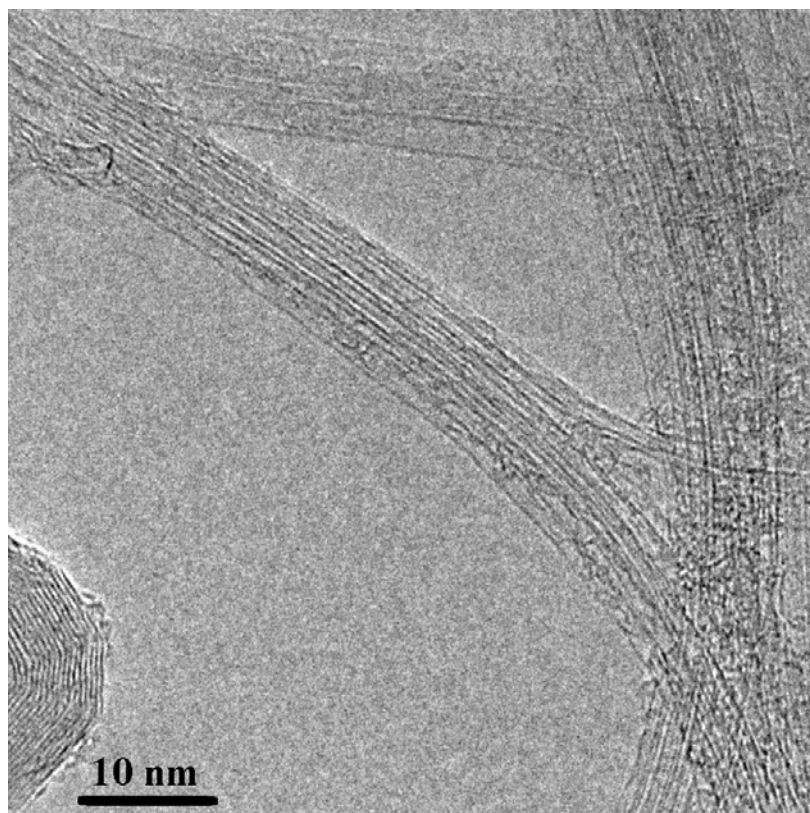


Figure 15. Image MET de TR2 (Tubes@Rice après recuit). La surface des fagots est désormais débarrassée de la couche d'impuretés adsorbées.

La phase de recuit à laquelle nous avons procédé possède un double rôle :

1. **Diminuer la quantité de défauts sur les parois** induits par le traitement acide. Il s'agit de carbones oxydés à des degrés divers qui perturbent le réseau graphène. Le chauffage de nanotubes sous vide permet la décarboxylation dès $\sim 350^{\circ}\text{C}$,²⁸ avec départ des carbones oxydés sous forme de CO et CO₂. Nous avons effectué le recuit à une température bien supérieure, pour permettre en outre la recristallisation du réseau graphène après départ des carbones oxydés.
2. **Désorber les espèces** présentes sur la surface des fagots et insérées dans les interstices entre tubes. Il s'agit de restes d'acide (HNO₃) et de produits d'oxydation du carbone amorphe. Le but est d'obtenir une surface la moins contaminée possible avant de procéder à la fluoration.

L'efficacité de cette étape est mise en évidence par diverses techniques :

- La comparaison des courbes d'**ATG** de TR1 et TR2 souligne l'amélioration du réseau graphène après le recuit (cf. Figure 11). Plus les défauts dans le réseau sont nombreux, plus la température à laquelle brûlent les nanotubes sera basse. Une différence de près de 200°C est observée entre les débuts des combustions de TR1 et de TR2. Il faut en outre souligner un écart de 7 % entre les paliers de fin de combustion. Cette différence correspond au départ des espèces adsorbées sur, et dans, les fagots.
- La comparaison des images **MET** permet de confirmer l'amélioration de l'état de surface des fagots (cf. Figure 12 et Figure 15) après le recuit. Il est à noter que l'on a pu observer dans TR2 quelques fagots de nanotubes de $\sim 25 \text{ \AA}$ de diamètre, soit le double de la valeur moyenne. Cela correspond à un phénomène de coalescence entre nanotubes voisins à haute température.^{34,35} Il semble, d'après les observations en microscopie, que ce phénomène soit resté relativement rare, d'autant plus que les tubes coalescés n'apparaissent pas dans les spectres Raman (on attend leurs modes radiaux vers $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$).³⁶
- L'**analyse X**, effectuée en microscopie en balayage, atteste du départ d'une partie des carbones oxydés. Les rapports C/O mesurés sont de 14 ± 8 pour TR1 et 50 ± 10 pour TR2.
- La spectroscopie de **diffusion Raman à 676 nm** recoupe tous ces éléments. L'augmentation du mode radial (Figure 14a) et la diminution de la bande D (Figure 14b) après recuit correspondent bien à un départ des carbones oxydés avec recristallisation du réseau graphène. La désintercalation de l'acide nitrique conduit à une augmentation du nombre d'ondes du mode tangentiel de 7 cm^{-1} (Figure 14c). Cela correspond en fait à un retour à la valeur observée avant la purification.³³

2.2 Montage expérimental

Le fluor F₂ est un gaz plus lourd que l'air, **excessivement toxique et très agressif**. Il est incolore et possède une odeur caractéristique (rappelant un peu celle du chlore). Il réagit violemment avec les matières organiques et certaines réactions peuvent être explosives.³⁷ Du fait de son agressivité, même à l'égard de bon nombre de métaux, il est plus aisé de le manipuler dilué. Nous avons donc employé du fluor commercialisé à 10 %v dans N₂. Il est à noter que toutes les vannes étant au contact de F₂ doivent être exemptes de graisses.

On découpe un morceau de buckypaper recuit TR2 que l'on dépose dans le réacteur en Monel (Figure 16). F₂ réagit avec l'eau pour former HF, susceptible de faire une réaction parasite avec les nanotubes. On procède donc à un séchage soigneux du réacteur et du buckypaper avant de démarrer la fluoration. Pour cela on fait passer pendant 30 minutes un courant

d'hélium dans le réacteur chauffé à la température de travail (entre 200°C et 260°C). On effectue ensuite la fluoruration avec un courant continu de F_2/N_2 pendant une heure, à l'issue de laquelle on ferme les deux vannes du réacteur pour terminer la réaction en cellule fermée. 3 conditions opératoires furent testées :

- échantillon **A** : 19 h, 200°C ;
- échantillon **B** : 9 h, 220°C ;
- échantillon **C** : 5 h, 260°C.

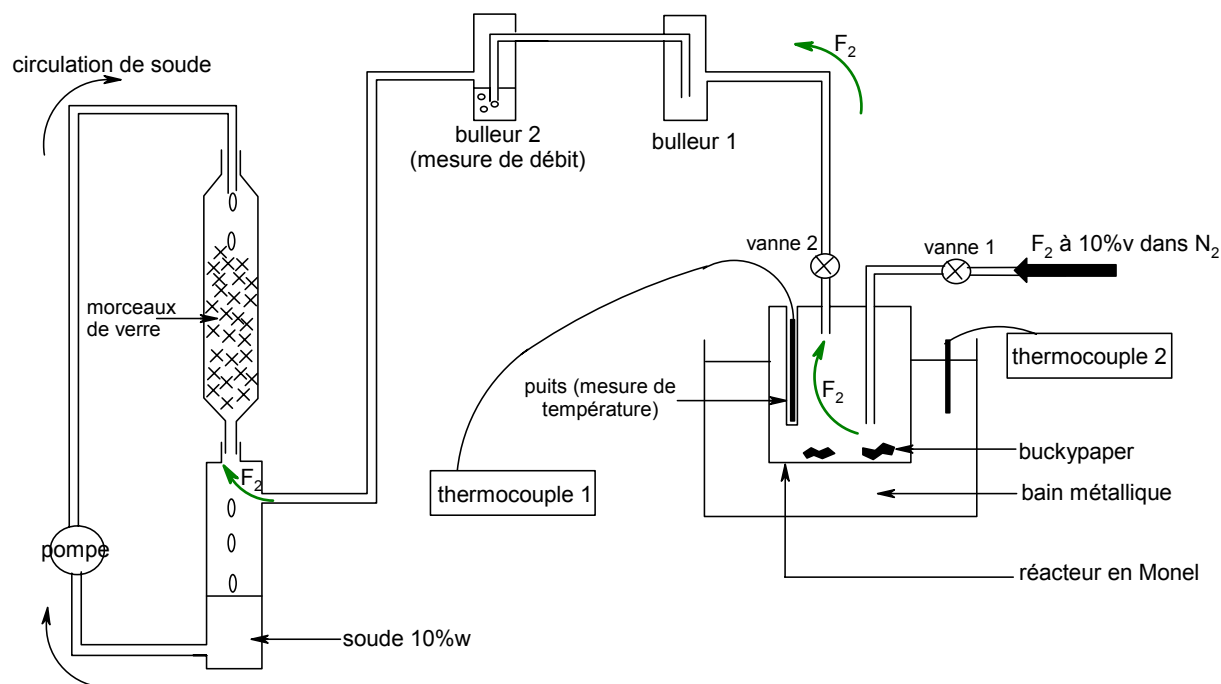


Figure 16. Schéma du montage de fluoruration d'un buckypaper de nanotubes monocouches (essais menés à la Société Nationale des Poudres et Explosifs, Centre de Recherches du Bouchet). Une circulation de soude permet de neutraliser le F_2 excédentaire (formation de NaF).

La suite de nos travaux consiste :

1. à mettre en évidence la **liaison covalente C–F** par le biais des spectroscopies, avec pour objectif de déterminer la stœchiométrie dans les 3 produits **A**, **B** et **C** ;
2. à prouver la **conservation de la structure tubulaire** des produits fluorés (les *fluorotubes*) au moyen des microscopies.

3 Caractérisations spectroscopiques

3.1 Spectroscopie de photoélectrons X

La liaison covalente C–F est mise en évidence par la présence, dans le **massif C 1s** (cf. Figure 17a), de contributions à hautes énergies de liaison attribuées aux carbones greffés. Les carbones n'ayant pas réagi donnent un pic à 284,5 eV, valeur classiquement observée pour des carbones aromatiques. De l'échantillon **A** au **C**, une forte augmentation des composantes à hautes énergies est observée : en ce qui concerne **C**, le plus fluoré, le pic le plus intense est à 288,7 eV. D'après la littérature, le massif C 1s est susceptible d'inclure 6 composantes : les carbones non greffés (à 284,5 eV), les carbones oxygénés (hydroxyles à 286 eV, carbonyles à

287,6 eV, carboxyles à 288,5 eV)³⁸ et enfin les carbones fluorés (à 287,1 eV et 289,7 eV).¹⁴ Des tentatives de décomposition du massif suivant ces 6 composantes ont été réalisées, sans succès. Malgré l'étape de recuit il reste des carbones oxygénés. Des expériences devraient être ultérieurement menées sur des nanotubes n'ayant subi aucune oxydation, de manière à simplifier l'interprétation du massif C 1s.

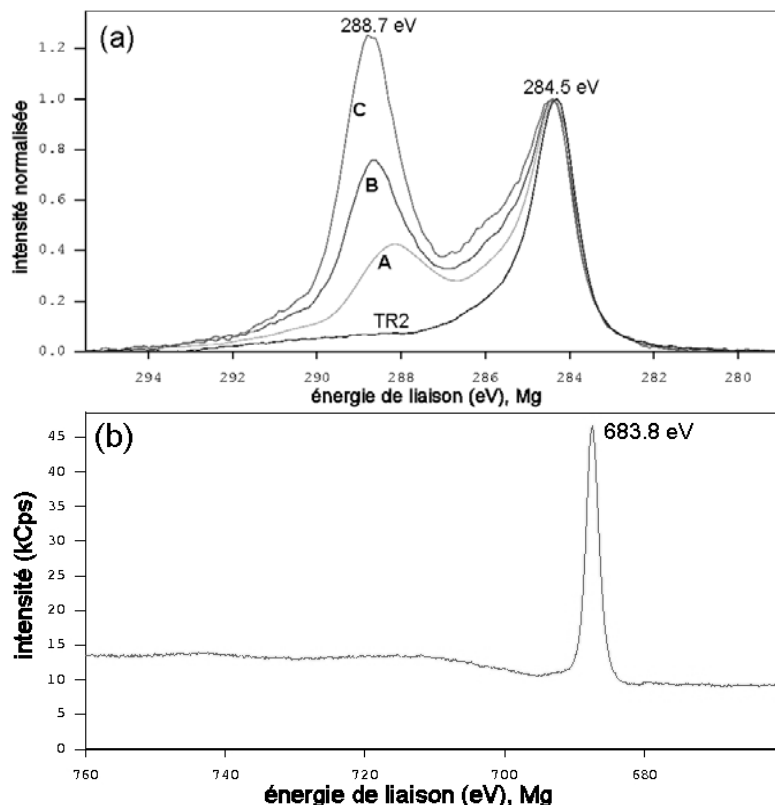


Figure 17. Spectres XPS des fluorotubes. (a) Spectres normalisés à 284,5 eV du pic C 1s des SWNTs avant (TR2) et après (A,B et C) fluoruration. (b) Spectre du pic F 1s des fluorotubes C.

Le pic F 1s ne comporte qu'une seule composante (cf. Figure 17b), à une énergie de liaison de 683,8 eV. Cette valeur est particulièrement basse : à titre de comparaison, citons le polytétrafluoroéthylène, qui présente le niveau F 1s à 689,6 eV.³⁹ Cela suggère que **le fluor lié aux fluorotubes est considérablement plus ionique** que le fluor présent dans les alcanes fluorés. Il constitue donc un bon groupe partant pour des substitutions nucléophiles.^{14,15} En ce qui concerne la réaction de fluoruration des particules de catalyseur, on néglige la présence de fluorures de Co et Ni, du fait de la faible masse de catalyseur dans TR2 (cf. Figure 11).

Du graphite fluoré commercial (CF_x)_y, de marque Aldrich ($x \approx 1,1$), a été utilisé comme échantillon de calibration pour obtenir les facteurs de sensibilité et en déduire les stœchiométries C_nF des fluorotubes. La stœchiométrie exacte de l'échantillon de calibration a été déterminée par analyse massique élémentaire : $x = 0,964$. Les trois stœchiométries de **A**, **B** et **C** qui en sont déduites sont consignées Figure 18 (l'erreur absolue sur les valeurs de n est de l'ordre de 0,1). Ces valeurs ont été retrouvées en utilisant un autre standard de calibration, à savoir le téflon. Remarquons enfin que deux approximations sont faites :

- un échantillon de fluorotubes de composition connue constituerait un meilleur standard que le téflon ou le fluorographe (l'état d'hybridation des carbones serait identique) ;
- les fluors liés au carbone amorphe et au catalyseur ne sont pas pris en compte.

| | % C | % F | % O | stœchiométrie C_nF |
|-----|------|------|------|----------------------|
| TR1 | 89,0 | - | 11,0 | - |
| TR2 | 87,3 | - | 12,7 | - |
| A | 68,5 | 21,0 | 12,5 | $C_{3,9}F$ |
| B | 65,9 | 25,0 | 9,1 | $C_{2,3}F$ |
| C | 54,0 | 43,3 | 2,8 | $C_{1,9}F$ |

Figure 18. Pourcentages élémentaires calculés d'après les orbitales 1s des spectres XPS. Stœchiométries déduites d'après ces pourcentages, après étalonnage des facteurs de sensibilité.

Notons que la stœchiométrie maximale que nous avons pu atteindre, $C_{1,9}F$, est cohérente avec la limite C_2F précédemment observée⁴⁸ (mesurée par analyse X en microscopie à balayage).

3.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge, réalisée en réflexion diffuse sur le buckypaper fluoré, confirme la présence de la liaison covalente C–F (un pic très large entre 900 et 1200 cm^{-1} , cf. Figure 19).

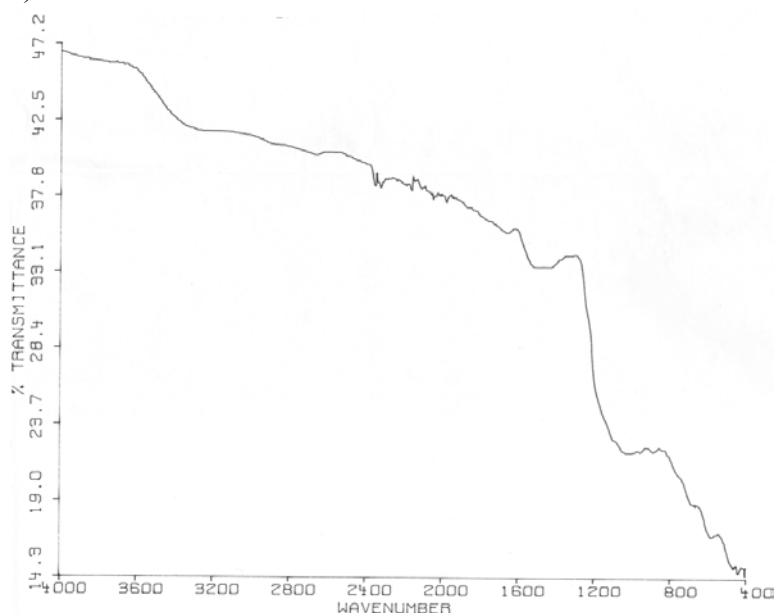


Figure 19. Spectre d'absorption infrarouge du buckypaper fluoré C (stœchiométrie $C_{1,9}F$).

3.3 Spectroscopie de diffusion Raman

Étudions l'influence d'une fluoration croissante, de TR2 ($C_{\infty}F$) à C ($C_{1,9}F$), sur les spectres Raman, à des longueurs d'onde d'excitation de 676 nm (rouge) et 514 nm (vert). Suivant la longueur d'onde excitatrice, les nanotubes entrant en résonance ne sont pas les mêmes (les métalliques sont davantage excités à 676 nm).

3.3.1 Modes radiaux

En ce qui concerne les **modes radiaux**, on constate que leurs fréquences ne sont pas affectées par la fluoration, que ce soit à 676 nm (Figure 20a) ou à 514 nm (Figure 21b). Leurs intensités

diminuent lorsque le taux de fluoration s'accroît : sur la Figure 20a, on peut observer que les modes radiaux de l'échantillon C ont quasiment disparu. Pour quantifier ce phénomène, nous avons calculé les aires relatives des modes radiaux de nos différents échantillons (cf. Figure 20d et Figure 21c).

Plus généralement, une diminution de l'intensité est observée lorsqu'une **contrainte s'exerce sur le mode de respiration radiale**, contrainte soit due à un dopage par intercalation,^{40,41} soit à une pression,⁴² soit à un greffage covalent sur les parois. Dans ce dernier cas, des diminutions d'intensité ont déjà été rapportées, que ce soit après une fluoration⁴⁸ ou un greffage électrochimique,²⁰ mais aucune **étude quantitative de cette intensité en fonction de la stœchiométrie** n'a encore été relatée. Dans notre étude, il est intéressant de remarquer que les différentes composantes des modes radiaux ne diminuent pas de la même manière, lorsque le taux de fluoration s'accroît : les composantes basses fréquences diminuent plus vite, que ce soit à 676 nm ou à 514 nm.

Le nombre d'ondes ω_r du mode radial d'un nanotube est relié à son diamètre d par la relation suivante :⁴³

$$\omega_r (\text{cm}^{-1}) = \frac{2237,5}{d(\text{\AA})}$$

Avec $\omega_r = 176 \text{ cm}^{-1}$ la relation ci-dessus nous donne $d = 12,7 \text{ \AA}$, ce qui est cohérent avec les valeurs de diamètre annoncées par le constructeur (cf. Chapitre 1, Figure 32). Cette valeur correspond à un tube isolé. Dans la plupart des cas, un nanotube est au sein d'un fagot, en interaction avec d'autres tubes. Cette interaction entraîne une augmentation de la valeur de ω_r , il s'agit de l'**effet fagot**. Cette effet n'a pas été évalué jusqu'à présent que par le calcul. Suivant le mode de calcul choisi et la symétrie (n,m) du SWNT, l'accroissement peut aller de 5 à 15 %, ^{42,44,45} et il est d'autant plus élevé que le diamètre est grand. Pour un tube d'environ 12 Å de diamètre, il est de 10 % selon Henrard et coll.⁴⁵ Dans le cadre de ce modèle, on peut donc attribuer la composante à 176 cm^{-1} (Figure 20a) à des nanotubes de $\approx 12 \text{ \AA}$ de diamètre, n'interagissant qu'avec peu de voisins, c'est-à-dire : soit isolés, soit insérés dans des fagots de petite taille, soit en périphérie de plus gros fagots. Un effet fagot de 10 % sur ces tubes conduit alors à un nombre d'onde de $176+18 = 194 \text{ cm}^{-1}$. On peut donc attribuer la seconde composante à 196 cm^{-1} (Figure 20a) à des nanotubes insérés dans des gros fagots. Ces derniers sont moins accessibles au F_2 et donc réagissent moins facilement lors de la réaction de fluoration (cf. Figure 22).

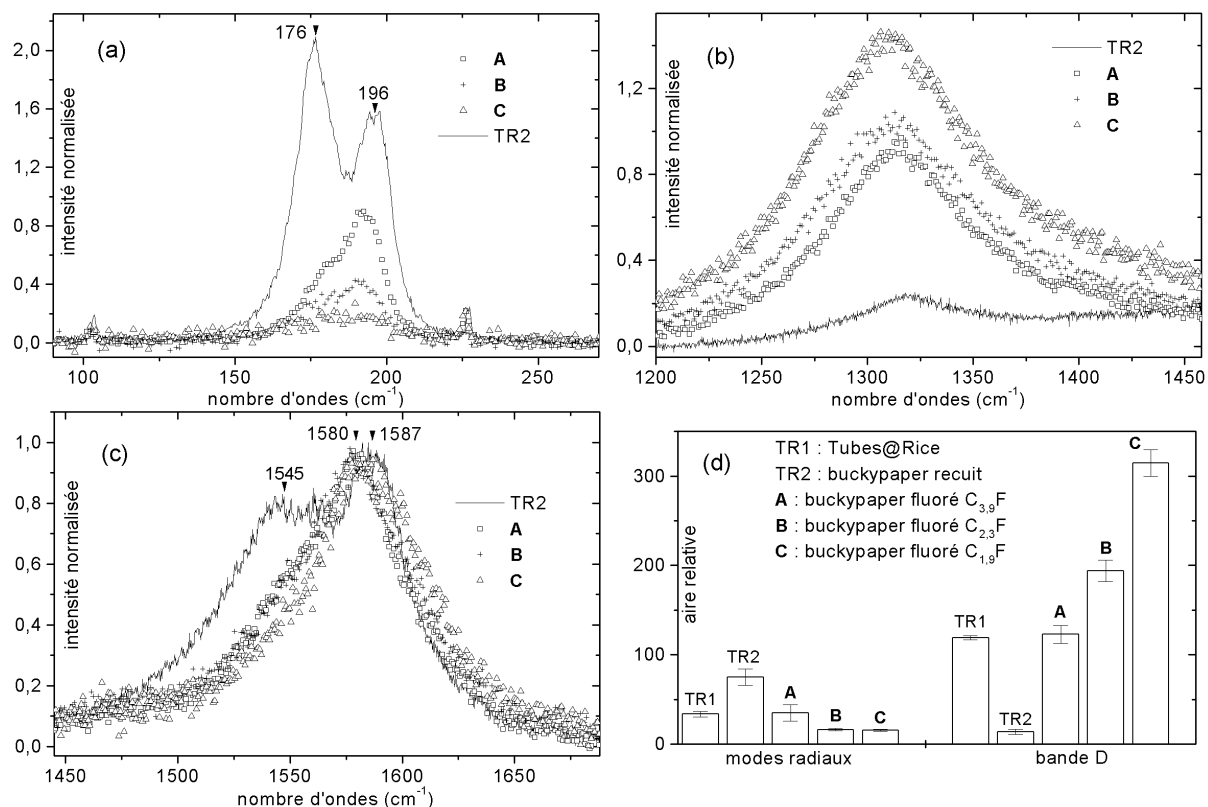


Figure 20. Diffusion Raman à 676 nm des nanotubes avant (TR2) et après (A, B et C) fluoruration. Les intensités sont normalisées en fixant à 1 l'intensité du mode tangentiel le plus intense. Au niveau de la Figure d, les aires sont normalisées en fixant à 100 la somme des aires des modes tangentiels.

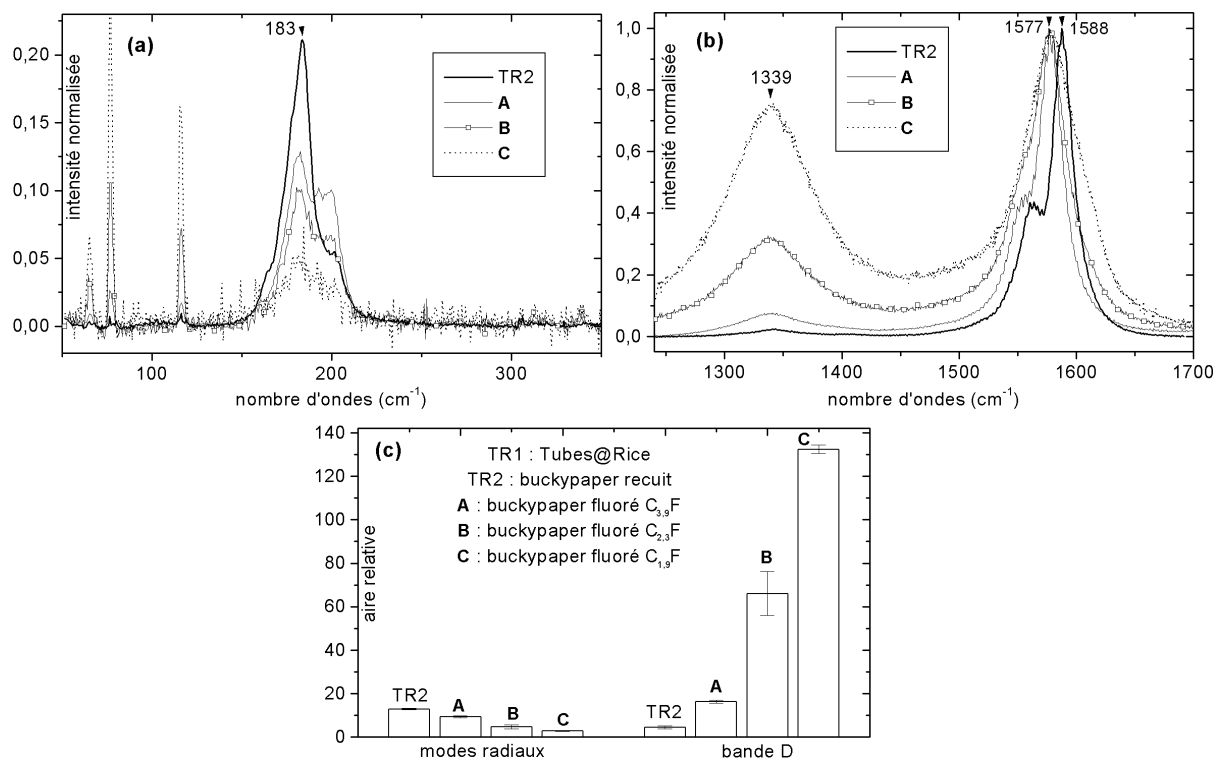


Figure 21. Diffusion Raman à 514 nm des nanotubes avant (TR2) et après (A, B et C) fluoruration. Les intensités sont normalisées en fixant à 1 l'intensité du mode tangentiel le plus intense. Au niveau de la Figure c, les aires sont normalisées en fixant à 100 la somme des aires des modes tangentiels.

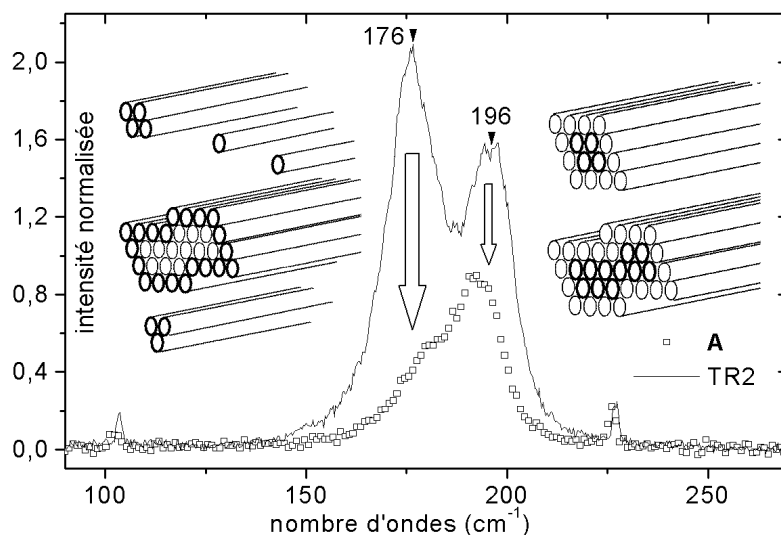


Figure 22. Evolution des modes radiaux à 676 nm avec le taux de fluoration. La composante à 176 cm^{-1} du spectre de TR2 est attribuée aux SWNTs subissant un faible effet fagot (symbolisés en gras sur le schéma de gauche). Ces tubes sont plus accessibles à F_2 que ceux subissant un fort effet fagot (symbolisés en gras sur le schéma de droite, et donnant la composante à 196 cm^{-1}).

3.3.2 Bande D

L'intensité de la bande D croît avec la quantité de défauts présents dans le réseau graphène des parois. Or l'établissement d'une liaison covalente entre un carbone de ce réseau et un fluor peut être considérée comme un défaut. On s'attend donc à **une augmentation de l'intensité de la bande D** lorsque le taux de fluoration croît. C'est effectivement ce qui se produit (Figure 20b et Figure 21b), avec une aire relative qui est multipliée d'un facteur 20 (Figure 20d) à 30 (Figure 21c).

3.3.3 Modes tangentiels

On peut remarquer tout d'abord que la fluoration induit un élargissement des modes tangentiels, ainsi que leur **déplacement vers les basses fréquences** : de 7 cm^{-1} dans le rouge (Figure 20c) et de 11 cm^{-1} dans le vert (Figure 21b). Si l'énergie de liaison du niveau F 1s, particulièrement basse (Figure 17b), pouvait laisser supposer un transfert de charge et non pas une liaison covalente, cette évolution des fréquences des modes tangentiels permet de réfuter cette hypothèse. En effet, des expériences de dopage avec des donneurs, comme Br_2 , ont déjà été décrites : un transfert de charge entre brome et nanotubes conduit à une augmentation de la fréquence des modes tangentiels.⁴⁶

On peut enfin remarquer que la bande à 1545 cm^{-1} (Figure 20c), **caractéristique des nanotubes métalliques**, diminue rapidement avec le taux de fluoration. Ce comportement a été également observé lors d'oxydations à l'acide de SWNTs.⁴⁷ Notons que cette bande, faible dans le spectre de TR1 (cf. Figure 14c), donc après attaque acide, réapparaît après recuit. Ces observations laissent à penser que les tubes métalliques sont plus réactifs dans les réactions d'oxydations, mais ça ne constitue pour l'instant qu'une hypothèse.

4 Caractérisation structurales

4.1 Microscopie à transmission

Le fluor étant particulièrement réactif, la conservation de la structure tubulaire ne va pas de soi. Des structures multicouches tubulaires, rappelant vaguement les MWNTs, ont été observées par Mickelson et coll.^{14,48} après fluoration de SWNTs à 500°C.

L'observation en microscopie à transmission des échantillons **A**, **B** et **C** révèle que la structure tubulaire est bien conservée (cf. Figure 23) et que les parois ne sont pas altérées. On peut remarquer que la modification chimique de la surface des nanotubes n'a pas désorganisé les fagots.

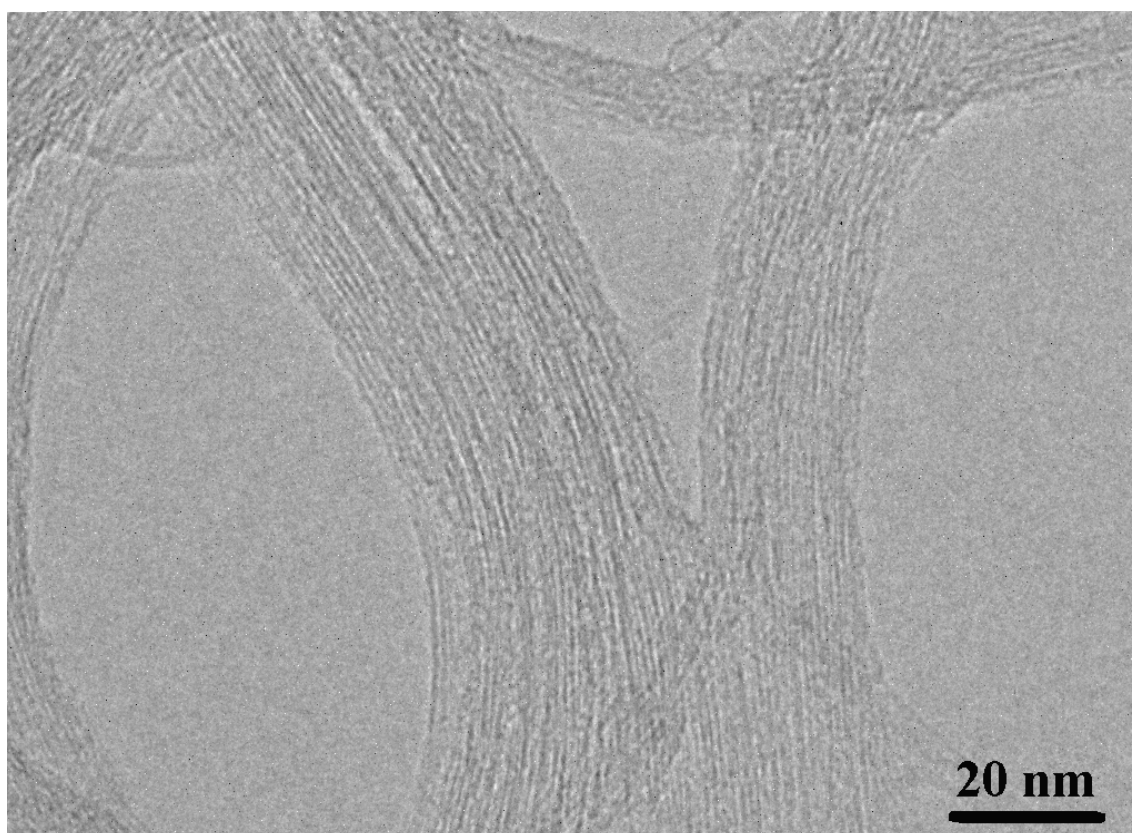


Figure 23. Image MET de l'échantillon C de nanotubes fluorés.

4.2 Microscopie à force atomique

En plus de fournir des données structurales (longueur et diamètre) sur les SWNTs fonctionnalisés, l'AFM s'est imposée comme une technique permettant de jauger la qualité d'une dispersion de nanotubes dans un solvant donné.^{29,15,9,24,16,49} Considérons un échantillon de nanotubes monocouches, fonctionnalisés ou non, dont on veut savoir s'il se disperse bien dans un solvant. On disperse les nanotubes étudiés dans le solvant choisi à l'aide d'ultrasons, basse ou haute densité, on prélève une faible fraction de la dispersion que l'on dépose sur un support atomiquement plat. Enfin, le solvant est évaporé et la surface imagée : si l'on observe

une majorité de fagots les nanotubes étaient mal dispersés dans le solvant choisi. Par contre, si une majorité de tubes isolés sont imagés, c'est que les conditions de dispersion étaient correctes. Les conditions optimales sont de pouvoir observer **exclusivement des nanotubes isolés, tout en réalisant des dispersions concentrées et en sonifiant très peu** (et à basse densité).

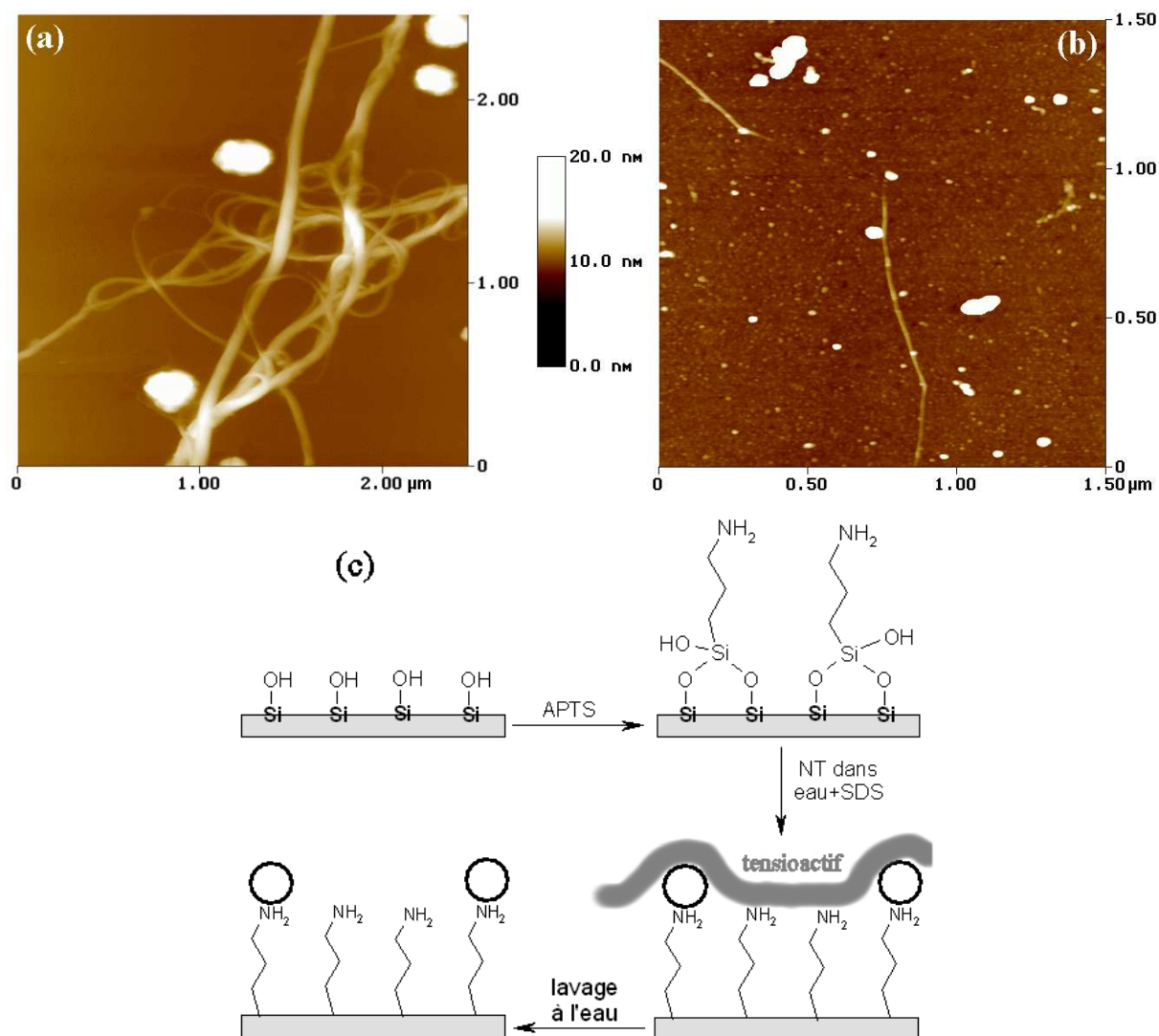


Figure 24. Images AFM en mode tapping des nanotubes TR1. (a) Dépôt réalisé sur du mica en dispersant les SWNTs dans l'éthanol. Seul des fagots de grande taille sont imagés. (b) Dépôt réalisé sur du silicium fonctionnalisé en dispersant les SWNTs dans l'eau avec du SDS. Quelques tubes isolés sont observés. Les deux tubes imagés ici présentent une hauteur de 1,4 nm. (c) Schématisation du processus de dépôt de SWNTs dispersés en milieu aqueux avec un tensioactif. Après une étape de fonctionnalisation du silicium, le support est mis en contact avec la dispersion aqueuse de nanotubes. La couche de tensioactif excédentaire est enfin lavée à l'eau.

Illustrons ce propos avec nos échantillons de nanotubes, avant et après fonctionnalisation. Les nanotubes se dispersent très mal dans l'éthanol, la décantation survient quelques minutes à peine après l'arrêt de la sonification. La Figure 24a représente l'image AFM de tubes **TR1 dispersés dans EtOH** (0,01 %w TR1) sur du mica. Les SWNTs se présentent sous forme de fagots de grande taille, ce qui prouve que les tubes étaient mal dispersés au moment de l'évaporation.

Améliorons le solvant, en dispersant **TR1 dans l'eau en présence de SDS** (1 %w SDS ; 0,01 %w TR1). Les conditions de dépôt sont un peu différentes, du fait de la nécessité de rincer la surface après le dépôt pour enlever le tensioactif. Les SWNTs sont déposés sur du silicium fonctionnalisé avec une amine (cf. Figure 24c), pour éviter leur décollement de la surface pendant la phase de lavage.⁵⁰ En effet, les nanotubes (non fonctionnalisés) adhèrent mieux à une surface présentant des fonctions amines.⁵¹ Les tubes imagés sont alors mieux dispersés : les fagots sont de plus petite taille et quelques tubes isolés sont observés (cf. Figure 24b).

En dispersant cette fois-ci des **fluorotubes**, et **dans l'isopropanol**, les conditions de dispersion sont bien meilleures. La Figure 25 comporte deux images des fluorotubes **C**, dispersés dans iPrOH (0,003 %w) et déposés sur mica. Les fluorotubes imagés sont majoritairement isolés, même s'il subsiste encore quelques fagots. Il est à noter que les tubes isolés sont identifiés grâce à la mesure de la hauteur et non de la largeur. La résolution latérale n'est en effet pas suffisante en mode tapping, du fait du rayon de courbure de la pointe. Sur la Figure 25c est représenté le profil de la ligne noire tracée sur la Figure b : le point α correspond à la hauteur d'un seul fluorotube, les points γ et δ au croisement de deux tubes. Quant au point β , il correspond à la superposition de trois fluorotubes en croisant un quatrième.

Soulignons qu'il faut éviter l'utilisation des USHD lorsqu'on veut disperser des fluorotubes dans l'alcool. En effet, un excès d'énergie ultrasonore provoque une défluoration : d'après Mickelson et coll.²⁹, cette réaction survient au bout de 40 minutes à peine d'USBD. Nous nous attendons donc à ce qu'une sonification haute densité, faisant intervenir des intensités plusieurs dizaines de fois supérieures, provoque une défluoration sensible en quelques minutes à peine.

Les images AFM des fluorotubes confirment donc la conservation de la structure tubulaire déjà constatée en microscopie à transmission. Du fait des faibles hauteurs mesurées sur les premières images, aux environs de 8 Å, nous avons décidé d'effectuer une **étude statistique des diamètres** sur les fluorotubes **C** (cf. Figure 26). Bon nombre de valeurs se situent entre 7 et 9 Å, ce qui est assez surprenant étant donné que la valeur moyenne du diamètre annoncée par le constructeur, donc avant fluoration, est de 12 Å. En outre, les mesures de hauteur sur les tubes TR1 isolés (déposés sur silicium, Figure 24) fournissent des valeurs de 12 à 14 Å. A ce stade, on peut envisager **trois hypothèses** :

1. une contraction des diamètres des nanotube due à la fluoration ;
2. un écrasement des fluorotubes au passage de la pointe AFM ;
3. une déformation radiale (un aplatissement) des fluorotubes, due à une interaction attractive avec la surface de mica.

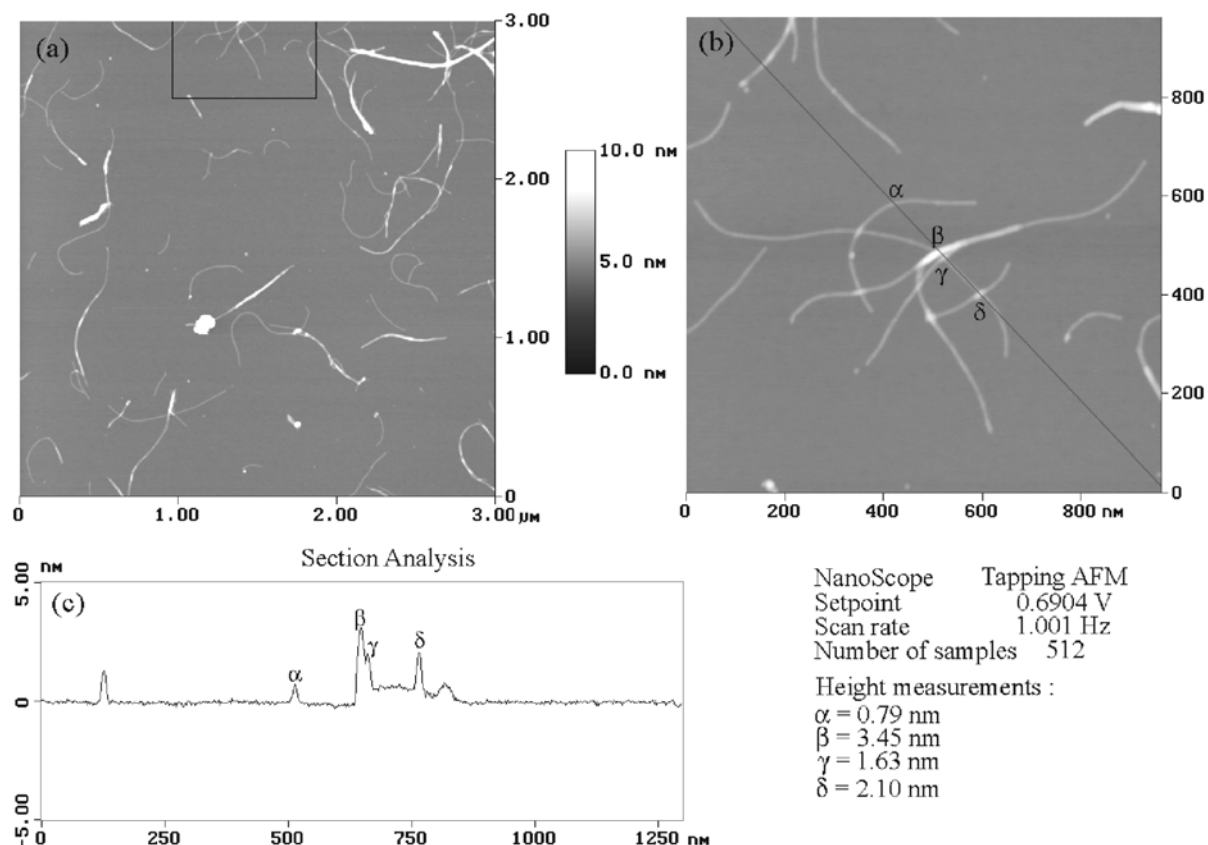


Figure 25. Images AFM en mode tapping des fluorotubes C. (a) Dépôt réalisé sur du mica en dispersant les fluorotubes dans l'isopropanol. (b) Cette image correspond à un agrandissement de la partie encadrée sur le haut de la Figure a. (c) Coupe transversale le long de la ligne noire indiquée sur la Figure b.

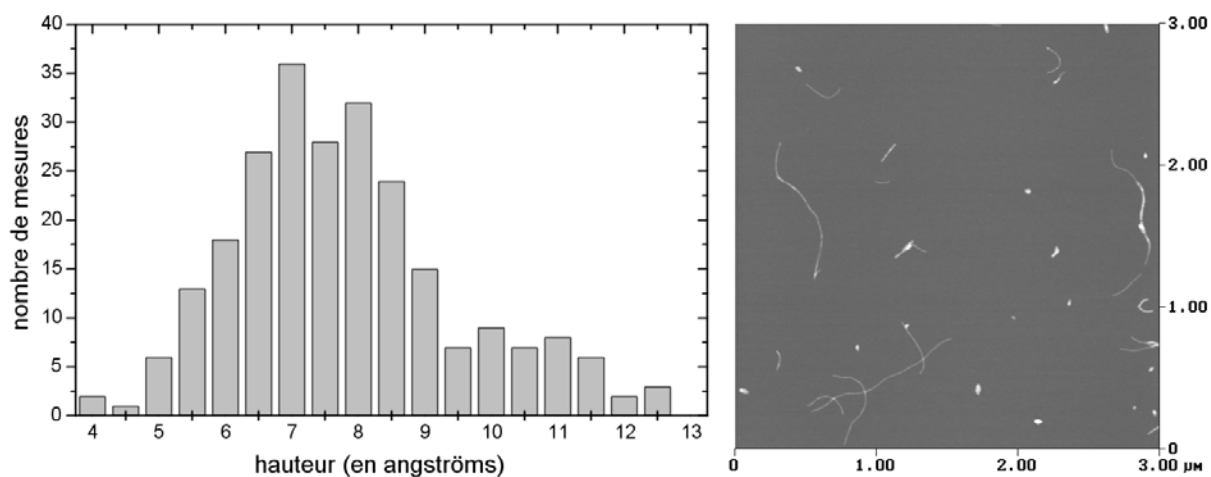


Figure 26. Détermination d'une distribution des diamètres des fluorotubes C par AFM en mode tapping sur du mica : les hauteurs de tubes isolés sont mesurées sur des coupes transversales (244 mesures ; moyenne : 7,8 Å ; écart-type : 1,7 Å).

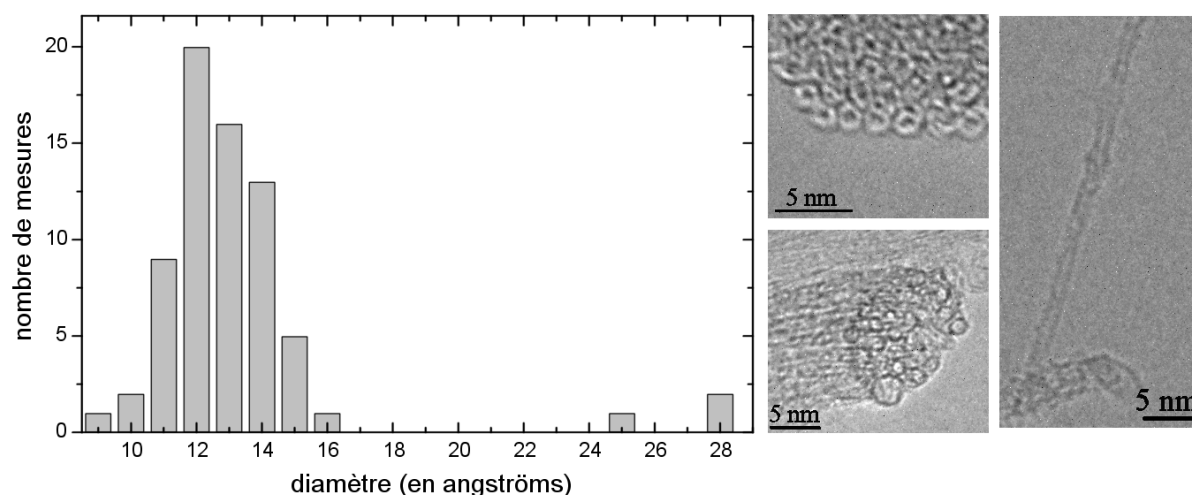


Figure 27. Détermination d'une distribution des diamètres des fluorotubes C par MET à 200 k et 300 k (70 mesures ; moyenne : 13,3 Å ; écart-type : 3,3 Å). Quelques nanotubes de diamètre double sont observés. Ils sont issus de la coalescence de deux tubes voisins lors du recuit.

L'hypothèse 1 est envisageable car les fluorotubes C ont une stœchiométrie $C_{1,9}F$, ce qui représente un changement d'hybridation pour un carbone sur deux, d'où d'éventuelles modifications structurales. La deuxième hypothèse ne peut expliquer à elle seule une telle diminution de diamètre. Quant à la troisième, un tel aplatissement a été déjà calculé dans le cas de nanotubes de carbone en interaction avec une surface de graphite.⁵² Pour conclure, nous avons donc procédé à des mesures de diamètres des fluorotubes C en utilisant la **microscopie à transmission** (cf. Figure 25). Lors de ces mesures, les tubes ne sont pas en interaction avec une surface, mais ne sont toutefois que rarement libres. Ils sont en effet la plupart du temps insérés dans un fagot, les interactions radiales sont alors isotropes ou presque.

Les mesures de diamètre sur les images TEM conduisent à une distribution autour de 12 Å. On en conclut donc que c'est l'**interaction avec la surface de mica (aluminosilicate de potassium) qui conduit à un aplatissement** des fluorotubes C. On peut avancer l'existence de forces attractives coulombiennes entre les fluors des parois des tubes, porteurs d'une charge négative partielle relativement élevée (comme nous l'avons vu en XPS, cf. Figure 17), et les cations potassiums du mica. Ces forces pourraient expliquer la forte déformation radiale que l'on observe : en prenant pour diamètre de fluorotube « libre » la valeur moyenne mesurée en MET (soit 13,3 Å), la déformation sur mica est de $\frac{13,3-7,8}{13,3} \approx 40\%$. Cet

aplatissement est bien plus élevé que celui calculé pour un SWNT de diamètre comparable reposant sur du graphite (de l'ordre de 2 %, cf. Figure 28). Dans le cas 'SWNT sur graphite' l'attraction, de type van der Waals, est bien plus faible que dans le cas 'fluorotube sur mica'. C'est pourquoi on constate une telle différence dans les contractions radiales.

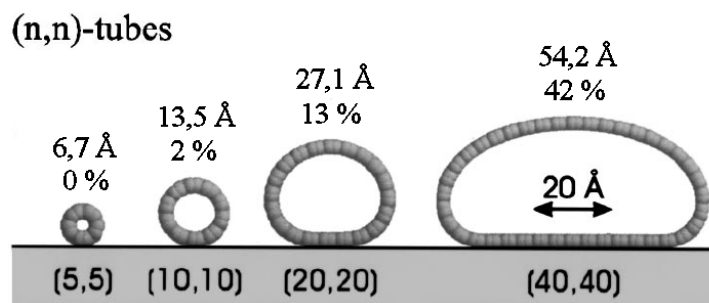


Figure 28. Déformations radiales calculées de plusieurs nanotubes armchair en attraction avec une surface de graphite. Les interactions van der Waals conduisent à un écrasement du tube. Le pourcentage indiqué correspond à la compression radiale calculée par rapport au diamètre du nanotube libre (valeur indiquée au-dessus).⁵²

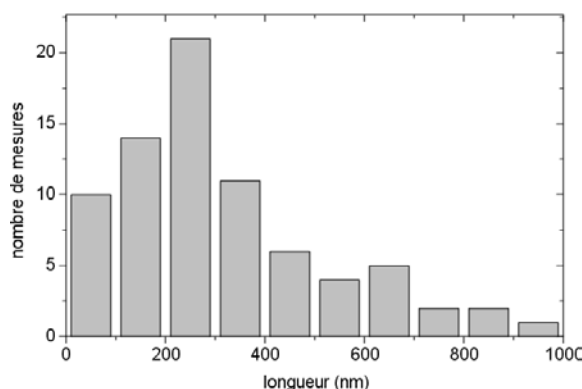


Figure 29. Détermination, entre 0 et 1000 nm, d'une distribution de longueurs des fluorotubes B, par AFM en mode tapping sur du mica.

Nous avons observé sur les images AFM des fluorotubes **B** et **C** une **quantité importante de tubes très courts** (moins de 400 nm), ce qui était inattendu. La Figure 29 représente une distribution de longueurs entre 0 et 1000 nm des fluorotubes **B**. Présumant une coupure des fluorotubes, du fait de la sonification au moment de leur dispersion dans l'isopropanol, nous avons testé plusieurs conditions de sonification : a) 10 min USBD ; b) 1 min USHD puissance 1 ; c) 2 minutes USHD puissance 1,5 ; d) 5 minutes USHD puissance 2. Nous n'avons pas observé en AFM de différences sensibles dans les longueurs entre ces quatre conditions. Nous pouvons donc envisager deux hypothèses :

1. soit les fluorotubes peuvent être coupés par de faibles apports d'énergie ultrasonore, 10 minutes d'USBD suffisent ;
2. soit les tubes étaient coupés avant même leur fluoruration.

L'hypothèse 1 paraît difficilement envisageable à cause de la dureté des conditions généralement employées pour couper chimiquement les nanotubes : cela se fait en milieu très oxydant (mélange sulfonitrique concentré).² En ce qui concerne la deuxième hypothèse, il est difficile de la vérifier car l'agrégation en fagots des SWNTs non greffés ne permet pas la mesure des longueurs, que ce soit en MET ou en AFM. Elle est toutefois d'autant plus probable que les nanotubes utilisés ont été purifiés par un traitement acide prolongé, qui occasionne des défauts, voire des trous, dans les parois (cf. Figure 30). L'impact de la sonification sur la coupure de nanotubes, qu'ils soient bruts ou purifiés, fonctionnalisés ou non, est encore mal connu.²⁵

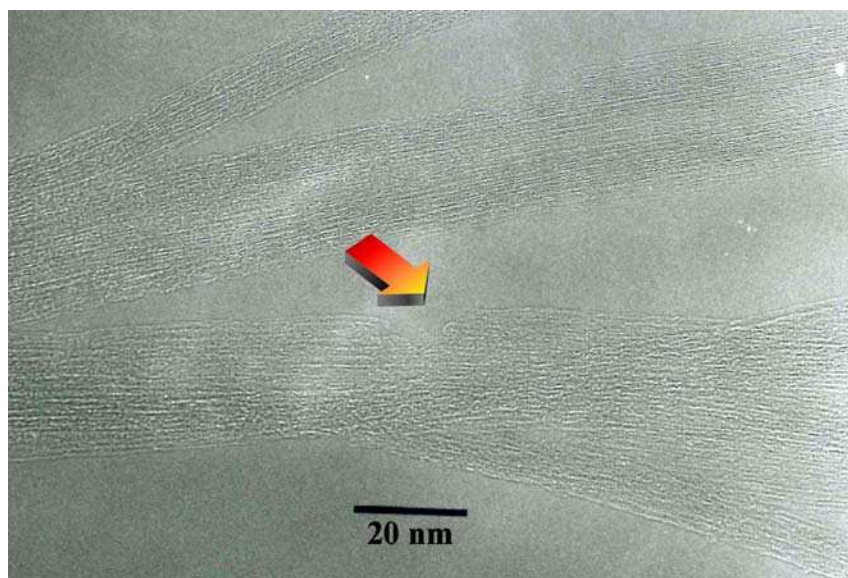
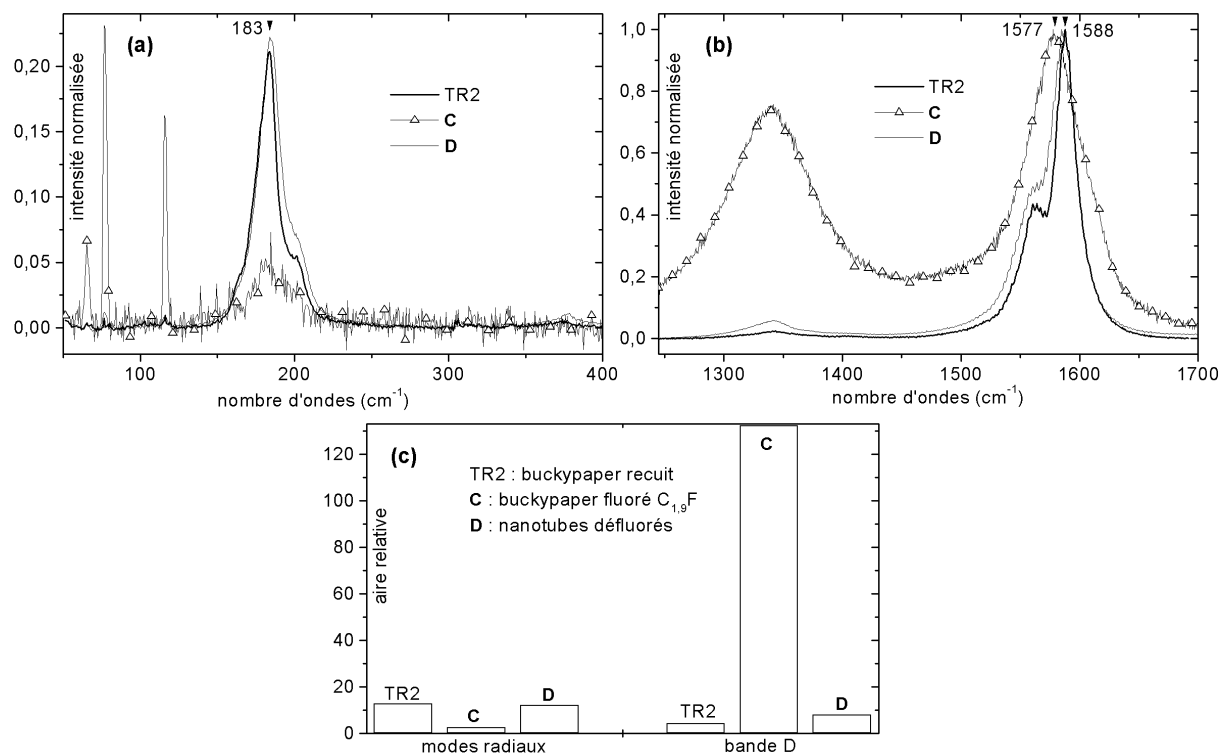


Figure 30. Image MET de fagots de nanotubes TR1. La flèche indique un trou occasionné dans l'un des fagots, suite au traitement acide employé pour la purification.

5 Réaction de défluoration

5.1 Défluoration de fluorotubes en solution



Dans la mesure où la fluoration détruit les propriétés électroniques des SWNTs, il est important de pouvoir vérifier s'il est possible d'effectuer la réaction inverse, menant aux nanotubes d'origine. Cette réaction fait appel à un réducteur puissant, l'hydrazine. Nous l'avons d'abord menée à température ambiante en solution dans l'isopropanol, sur les tubes les plus fluorés : l'échantillon **C**, de stœchiométrie $C_{1,9}F$. Après sonification du buckypaper fluoré dans cet alcool, une suspension homogène de couleur gris clair est obtenue. L'hydrazine est alors ajoutée : on observe **la floculation immédiate des tubes** en agrégats noirs de grande taille. Les tubes défluorés sont ensuite filtrés et lavés ; ils seront notés **D**. Nous les avons caractérisés par une analyse X en microscopie à balayage (C/F de l'ordre de 400) et par diffusion Raman. Une étude en microscopie à transmission a enfin permis de vérifier la conservation de la structure tubulaire.

Le spectre Raman à 514 nm (cf. Figure 31) de **D** est quasi-identique à celui de TR2 : après défluoration, les modes radiaux retrouvent leurs intensités, les modes tangentiels retrouvent leurs fréquences. Une différence subsiste toutefois : la bande D est légèrement plus forte. L'opération de fluoration/défluoration introduit donc des défauts. Une opération de recuit de l'échantillon **D**, analogue à celle qu'a subie TR1, permettrait sans doute de recouvrer la qualité du réseau graphène de TR2. De tels essais n'ont pas encore été menés.

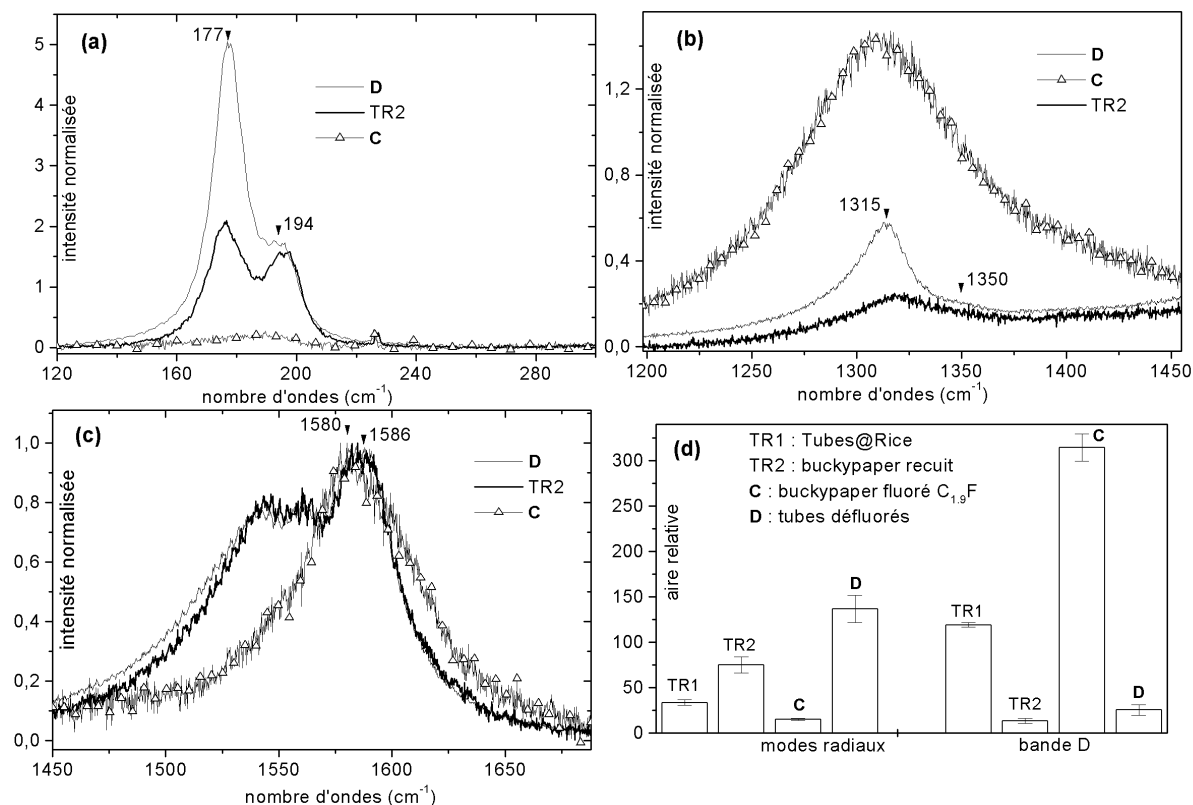


Figure 32. Diffusion Raman à 676 nm des nanotubes avant fluoration (TR2), après fluoration (C) et après défluoration en solution (D). Les intensités sont normalisées en fixant à 1 l'intensité du mode tangentiel le plus intense. Au niveau de la Figure d, les aires sont normalisées en fixant à 100 la somme des aires des modes tangentiels.

Le spectre à 676 nm apporte quelques renseignements supplémentaires, du fait de la plus grande hétérogénéité des modes radiaux dans le rouge. On s'aperçoit que **les composantes basses fréquences sont fortement accrues** après défluoration (Figure 32a). Reprenons le modèle de l'effet fagot, déjà avancé pour expliquer les évolutions des modes radiaux lors de

la fluoration. On doit alors en déduire que la proportion de nanotubes isolés et de petits fagots a fortement augmenté. On peut avancer l'explication suivante, schématisée dans la Figure 33 : lorsque le buckypaper fluoré **C** est dispersé dans l'isopropanol, une majorité de fluorotubes sont isolés, comme le montre l'étude AFM du paragraphe 4.2. Lorsque l'hydrazine est ajoutée, la floculation est immédiate. Ce phénomène étant soudain, **les nanotubes défluorés s'agrègent, mais en fagots de taille réduite**. La proportion de nanotubes ne subissant qu'un faible effet fagot s'en trouve donc accrue. Notons que l'aire relative des modes radiaux de **D** est presque le double de celle de TR2 (Figure 32d). On peut en conclure que le mode radial d'un nanotube subissant un faible effet fagot est plus intense que celui d'un tube soumis à un fort effet. La contrainte exercée sur un tube au sein d'un fagot par ses voisins provoque donc une diminution de l'intensité du mode radial. Remarquons enfin que les modes radiaux de TR2 et **D** sont identiques à 514 nm, ce qui laisse supposer que les nanotubes excités à 514 nm sont peu sensibles à l'effet fagot.

Enfin, en ce qui concerne la bande D, on peut remarquer que son augmentation (entre TR2 et **D**) est plus prononcée à 676 nm qu'à 514 nm. En outre, la composante à 1350 cm^{-1} (Figure 32b), attribuée au carbone amorphe, reste constante alors que la composante à 1315 cm^{-1} , due aux défauts du réseau graphène, s'accroît fortement. Une telle évolution n'est pas surprenante puisque le processus de fluoration/défluoration **ne modifie pas la proportion de carbone amorphe mais introduit des défauts sur les parois des SWNTs**. La réversibilité de la fluoration n'est donc pas totale.

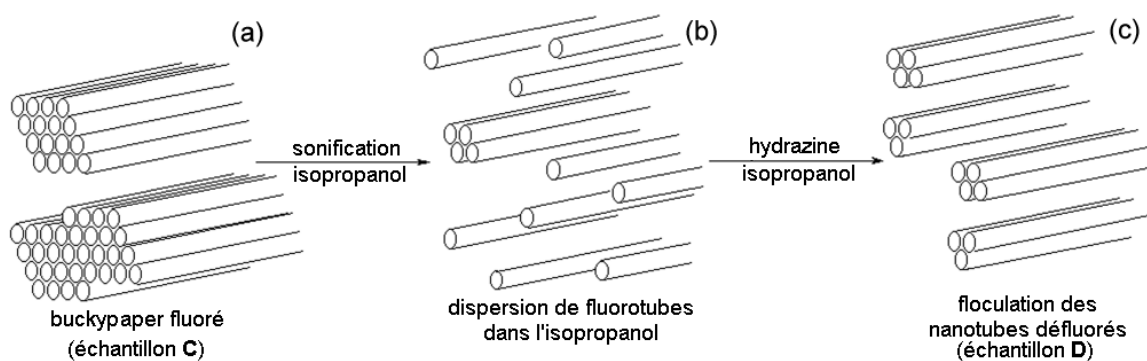


Figure 33. Influence du processus de défluoration sur la taille des fagots.

5.2 Défluoration de fluorotubes supportés

Reprenons quelques points essentiels :

1. L'évaporation d'une dispersion alcoolique de fluorotubes nous a permis de déposer sur une surface des tubes majoritairement isolés.
2. Cependant, ces tubes présentent des propriétés électroniques fortement altérées, du fait du changement d'hybridation d'un grand nombre de carbones. Ils présentent par exemple une grande résistance électrique.¹⁴
3. L'hydrazine a prouvé dans le paragraphe précédent son efficacité pour défluorer des fluorotubes en solution.

L'étape suivante est donc de chercher à effectuer cette réaction sur des fluorotubes déposés sur une surface, et ce dans l'optique de **tirer parti de la réversibilité de la fluoration pour réaliser des dépôts de nanotubes de carbone isolés**. De tels dépôts permettent l'étude des

propriétés physiques de nanotubes individuels, et non pas de fagots qui mêlent des tubes d'indices (n,m) divers.

La difficulté expérimentale majeure de cette défluoration de fluorotubes supportés est de pouvoir prouver spectroscopiquement son efficacité. La densité surfacique de nanotubes étant très faible, le signal Raman devient quasi-nul. C'est pourquoi **nous avons choisi d'effectuer cette réaction sur une surface SERS** (*Surface Enhanced Raman Scattering*). Il s'agit de surfaces métalliques rugueuses qui ont pour rôle d'exalter le signal Raman des molécules déposées à sa surface. Le métal, cuivre, argent ou or, est sous forme d'une fine couche déposée sur une lame de verre (les couches SERS ont été réalisées par Joachim Schreiber, du Laboratoire de Physique Cristalline de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel). La technique SERS se révèle très efficace dans le cas des nanotubes de carbone. Nous avons donc mis au point la procédure de dépôt suivante,⁵³ dite *méthode FSD* (cf. Figure 34a) : une dispersion homogène de fluorotubes dans l'isopropanol est préparée par sonification basse densité. Une petite fraction (typiquement 20 μ L) de cette suspension est ensuite déposée sur une couche SERS (en argent) et immédiatement évaporée sous vide primaire. Nous réalisons une évaporation soudaine, de manière à minimiser les phénomènes de ré-agrégation des tubes qui peuvent survenir dès la fin de la sonification. Les fluorotubes sont alors déposés sur la surface SERS, comme on peut le voir sur la Figure 34b. Des fluorotubes isolés y sont représentés. Du fait de la forte rugosité de la surface, ce n'est plus à l'aide des hauteurs, mais des largeurs, que l'on peut distinguer les tubes isolés. On s'assure alors que les largeurs mesurées sont similaires à celles observées sur les fluorotubes individuels déposés sur mica. Après dépôt des tubes fluorés, ces derniers sont réduits à l'hydrazine, en plongeant la couche SERS dans une solution de N_2H_4 dans l'isopropanol, sous argon à température ambiante. Après rinçage et séchage, on remarque que la couche métallique ne s'est pas décollée du support de verre. On doit s'assurer à présent que :

1. les nanotubes ne sont pas décollés de la surface métallique et qu'ils sont effectivement défluorés ;
2. la surface métallique a conservé ses propriétés d'exaltation du signal Raman.

Nous avons vérifié ces deux points par diffusion Raman, à 514 nm et 676 nm. La Figure 35, ainsi que la Figure 36, représentent les spectres Raman des nanotubes déposés sur la couche SERS après défluoration. A titre de comparaison, on a indiqué sur ces mêmes figures les spectres de nanotubes TR2 déposés sur couche SERS, par simple évaporation d'une dispersion éthanolique. L'éthanol étant un mauvais solvant pour disperser des SWNTs, les nanotubes de ce dépôt sont agrégés en fagots de grande taille (cf. Figure 37).

On peut s'apercevoir sur le spectre à 514 nm que la défluoration a été efficace : non seulement les nanotubes ne sont pas décollés de la surface mais la couche SERS a également conservé ses propriétés d'exaltation du signal Raman. On retrouve bien pour les nanotubes déposés par FSD un spectre analogue aux nanotubes TR2 initiaux, avec toutefois quelques différences remarquables. Le mode radial est légèrement plus intense, il ne comporte en outre qu'une seule composante (avec son harmonique à 384 cm^{-1}), alors que les tubes TR2 comportent un léger épaulement aux hautes fréquences (Figure 35a). Du fait que le dépôt FSD permet d'avoir **une densité surfacique de nanotubes plus faible, avec des tubes moins agrégés**, on observe un mode radial beaucoup moins large : la largeur à mi-hauteur est près de deux fois plus faible. On constate enfin que la bande D du dépôt FSD (Figure 35b) est deux fois plus forte que celle des nanotubes défluorés en solution (Figure 31b). Ce phénomène est également observé à 676 nm (comparaison des spectres de la Figure 36b et de la Figure 32b). L'interaction avec la couche SERS induit donc une augmentation de la bande D. On peut

remarquer à cet égard que les nanotubes isolés s'adaptent très bien à la surface métallique rugueuse et semblent à certains endroits en suivre les contours (flèches de la Figure 34b).

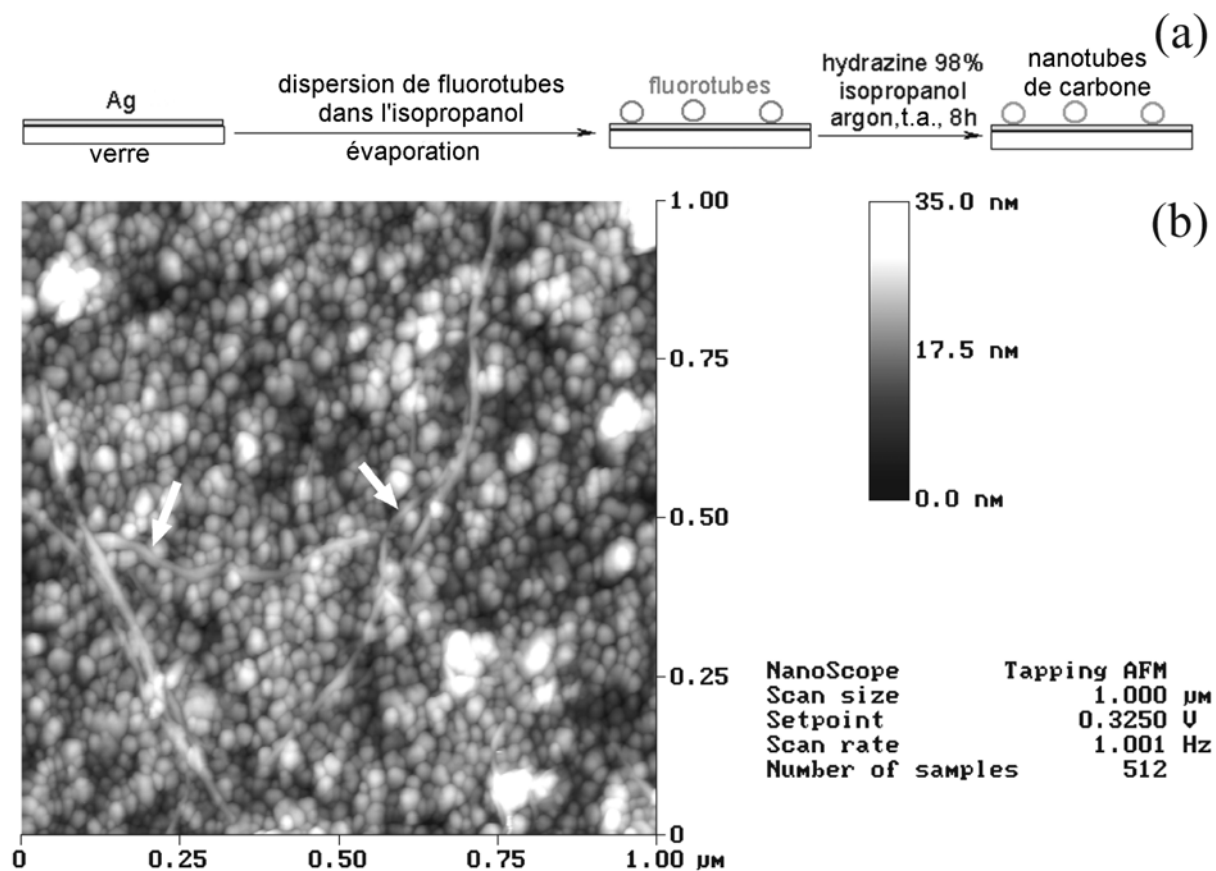


Figure 34. La figure a schématise le processus de dépôt FSD (Fluoration / Solvatation / Défluoration). Cette méthode est utilisée pour effectuer des dépôts de nanotubes isolés sur des surfaces SERS. La Figure b représente l'image AFM de fluorotubes $C_{1,9}F$ isolés sur une couche SERS.⁵³

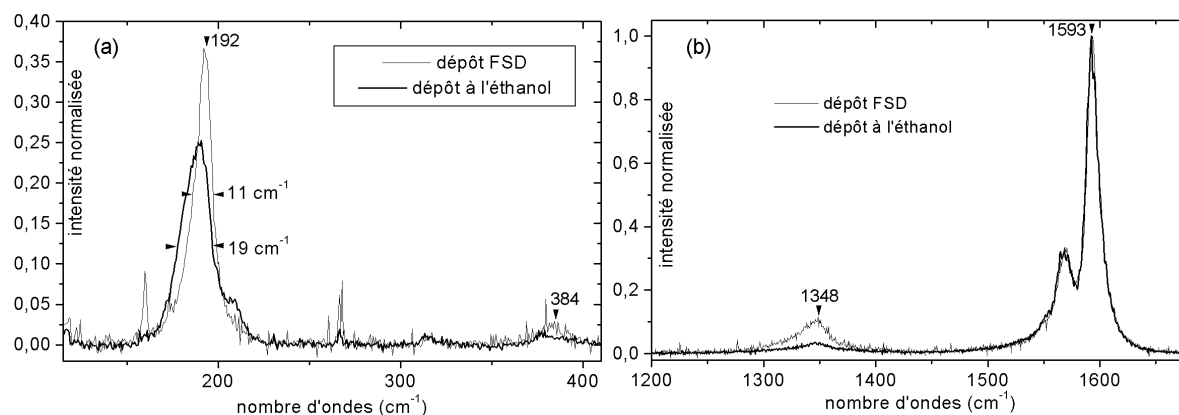


Figure 35. Diffusion Raman exaltée à 514 nm de : i) fluorotubes C défluorés (méthode de dépôt FSD) ; ii) nanotubes de carbone TR2 préalablement dispersés dans l'éthanol. Les intensités sont normalisées en fixant à 1 l'intensité du mode tangentiel le plus intense.

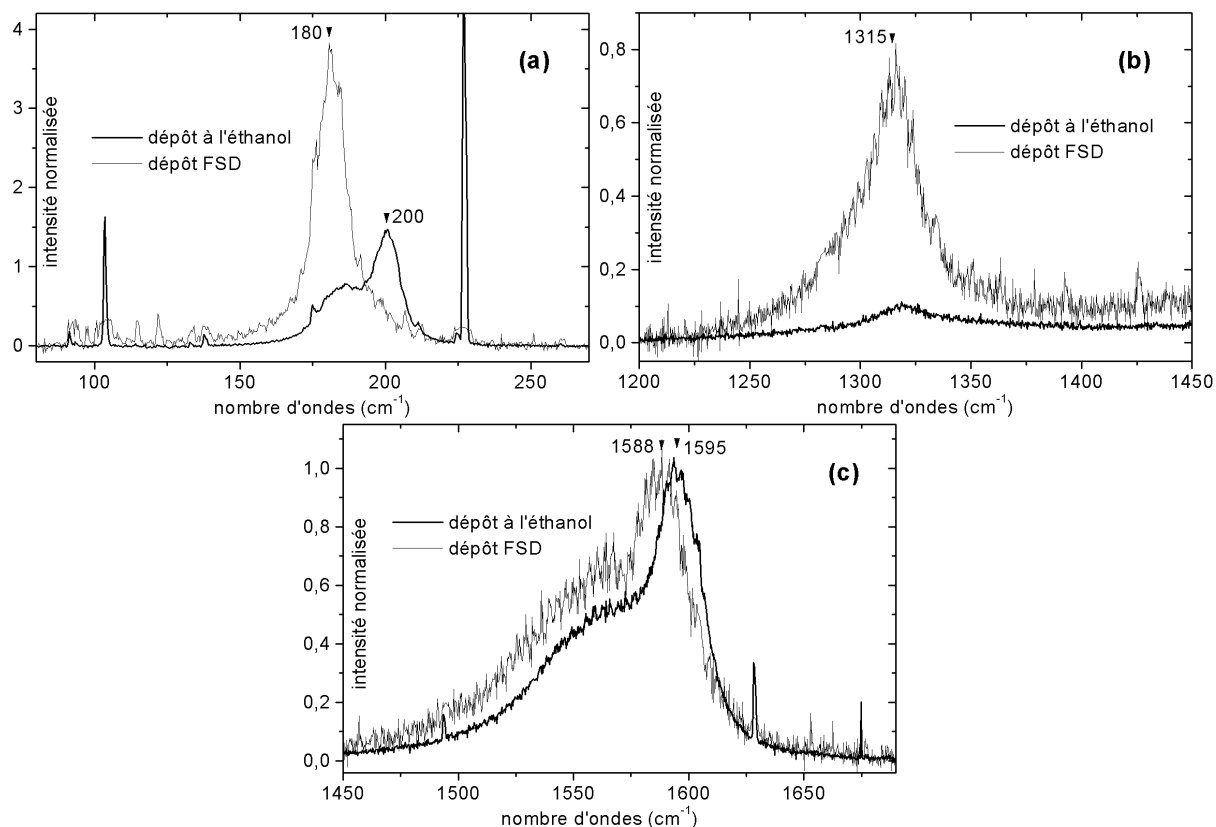


Figure 36. Diffusion Raman exaltée à 676 nm de : i) fluorotubes C défluorés (méthode de dépôt FSD) ; ii) nanotubes de carbone TR2 préalablement dispersés dans l'éthanol. Les intensités sont normalisées en fixant à 1 l'intensité du mode tangentiel le plus intense.

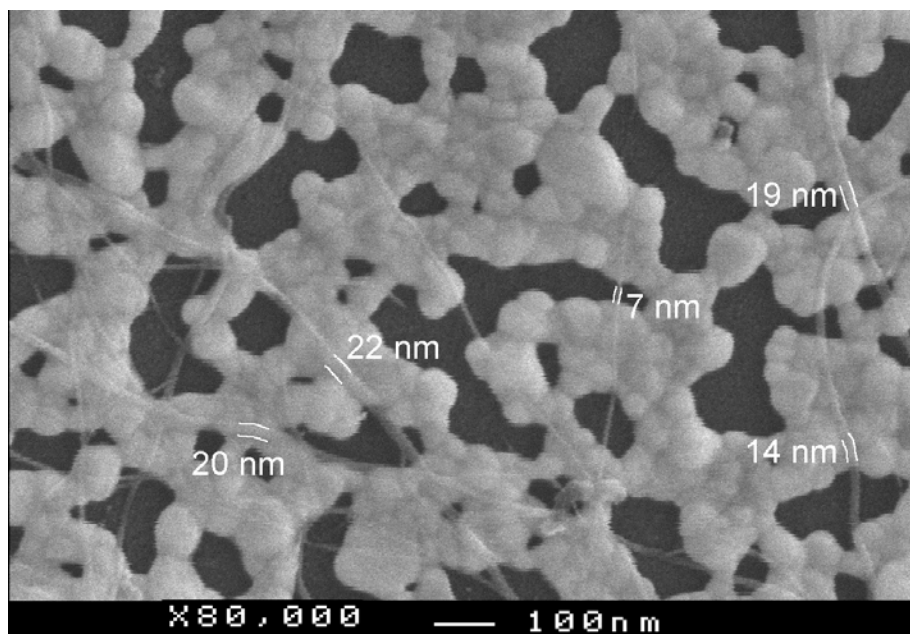


Figure 37. Image MEB de nanotubes TR2 déposés sur une couche SERS par évaporation d'une dispersion éthanolique.

De même, le spectre à 676 nm des nanotubes défluorés sur la couche SERS présente quelques différences par rapport au spectre de TR2 déposé sur ce même support. Les modes radiaux du dépôt FSD ne présentent qu'une seule composante, à 180 cm^{-1} (Figure 36a), contrairement à

TR2 qui en possède deux, à 180 et 200 cm^{-1} . On retrouve une conséquence de l'effet fagot : dans le cas du dépôt FSD, les nanotubes y sont peu soumis car mieux dispersés. On remarque enfin une diminution de la fréquence du mode tangentiel (Figure 36b) pour le dépôt FSD, diminution que l'on n'observe pas à 514 nm.

6 Conclusions et perspectives

6.1 Apports au sujet de la fluoration des SWNTs

Nous avons effectué la fluoration de nanotubes de carbone monocouches dans diverses conditions, de manière à obtenir des échantillons de stœchiométrie croissante en fluor. Ceci nous a permis de **quantifier les évolutions spectroscopiques inhérentes à l'établissement de liaisons covalentes** entre les carbones des parois et des fluors. On peut notamment retenir :

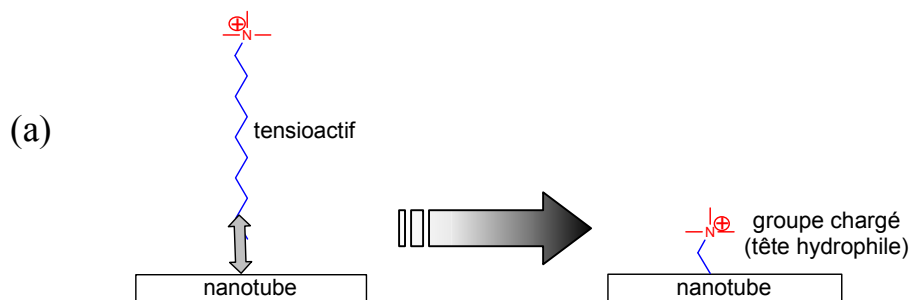
- le caractère ionique important du fluor (niveau F 1s en XPS) ;
- la diminution progressive du mode radial, l'augmentation de la bande D et le déplacement en fréquence du mode tangentiel en diffusion Raman.

Nous avons mis en évidence que la défluoration n'est pas complètement réversible, contrairement à ce qui était décrit auparavant.²⁹ La défluoration s'accompagne de modifications spectrales, notamment au niveau des modes radiaux à 676 nm. Nous avons tenté d'expliquer ces modifications spectrales par l'**effet fagot**. Pour des raisons encore ignorées, ces modifications n'apparaissent pas sur les spectres à 514 nm.

Au niveau des microscopies, l'AFM s'est révélée en mesure de nous fournir non seulement des **données structurales** (longueurs et diamètres) des fluorotubes, mais aussi des **renseignements sur les propriétés physico-chimiques de surface** (capacité à se disperser dans un solvant, interaction attractive avec une surface). Nous avons notamment mis en évidence une forte déformation radiale des fluorotubes C_2F sur le mica, avec un pourcentage de déformation relative particulièrement élevé.

Nous avons enfin souligné la **possibilité d'effectuer la réaction de défluoration sur des fluorotubes déposés sur une surface SERS**, mettant ainsi en évidence une nouvelle méthode de dépôt de nanotubes isolés sur une surface (FSD).

6.2 Perspectives



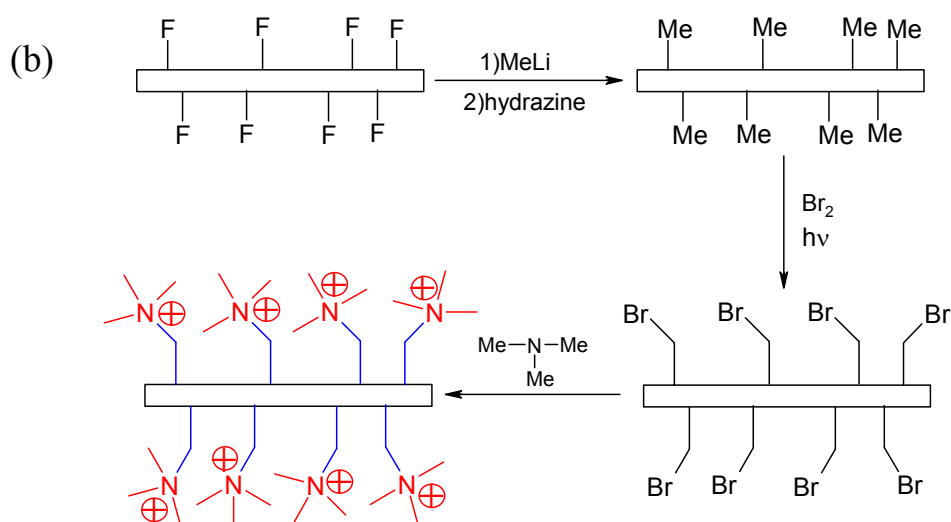


Figure 38. (a) Des tensioactifs ioniques, comme le CTAB, assurent une bonne stabilité des dispersions de nanotubes en milieu aqueux. Leur inconvénient réside dans la faiblesse de l'interaction (hydrophobe) qui les lie aux nanotubes. Nous cherchons, par analogie, à lier les nanotubes au même type de tête hydrophile, mais en assurant cette fois-ci une liaison forte (covalente). (b) Schéma réactionnel envisageable pour greffer des ammoniums quaternaires en partant de fluorotubes.

Les possibilités d'étendre la méthode FSD à d'autres surfaces doivent être explorées, sur des surfaces nanolithographiées notamment, pour pouvoir permettre des mesures physiques de nanotubes individuels (comme des mesures de propriétés électriques par exemple).

La bonne « solubilité » des fluorotubes dans des alcools lourds, comme le 2-butanol ou l'isopropanol, doit être exploitée pour réaliser des essais de synthèse de composites oxyde poreux/fluorotubes, dans l'optique de réaliser des composites avec des fluorotubes isolés. Un traitement du composite avec une solution d'hydrazine permettrait de réaliser la défluoruration et d'aboutir ainsi à un **nanocomposite ne présentant que des nanotubes isolés**. Nous avons déjà réalisé des essais de synthèse de composite alumine/fluorotubes, en s'inspirant d'un mode opératoire de synthèse d'alumine mésoporeuse dans le 2-butanol.⁵⁴ Nous n'aborderons pas ces essais dans ce chapitre car ils ont été effectués avec des fluorotubes encore mal caractérisés : il s'agit de nanotubes de marque CNI, que nous avons fluorés à 295°C. Il semblerait que la température choisie ait été trop élevée car le spectre Raman des espèces défluorées ne correspond pas à celui des nanotubes initiaux. Cette absence de réversibilité indique une dégradation de la structure au cours de la fluoruration.

La solubilité des fluorotubes se révèle médiocre en présence d'autres solutés : lors d'essais de synthèse de composite silice/fluorotubes en milieu éthanolique, on a pu constater la floculation quasi-immédiate des fluorotubes lors de l'ajout de Si(OEt)₄ (le précurseur inorganique). On cherche en outre à **travailler plutôt en milieu aqueux**. C'est pourquoi nous aborderons dans le dernier chapitre le greffage de groupements ioniques. Par analogie aux tensioactifs ioniques utilisés pour disperser les nanotubes en milieu aqueux, tels que le SDS ou le CTAB, nous espérons obtenir une hydrosolubilisation par greffage covalent de groupements ioniques (cf. Figure 38a), à condition bien sûr de pouvoir atteindre une stoechiométrie suffisante. On peut envisager une synthèse multi-étapes partant de fluorotubes, comme l'exemple de la Figure 38b qui indique une voie possible pour greffer des ammoniums quaternaires (analogues de la tête hydrophile du CTAB). Dans le cas des nanotubes de carbone, il est particulièrement important de **pouvoir réduire le nombre d'étapes**, du fait du

coût du produit de base et du caractère insoluble des intermédiaires. C'est pourquoi nous sommes intéressés au greffage par réduction électrochimique de sels d'aryldiazonium.

Références bibliographiques

- [1] **Production of short multi-walled carbon nanotubes**, Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, D. Wu, *Carbon*, **1999**, *37*, 903-906.
- [2] **Fullerene pipes**, J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Randall Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, **1998**, *280*, 1253-1256.
- [3] **Organizing single-walled carbon nanotubes on gold using a wet chemical self-assembling technique**, Z. Liu, Z. Shen, T. Zhu, S. Hou, L. Ying, *Langmuir*, **2000**, *16*, 3569-3573.
- [4] **Self-organization of PEO-graft-single-walled carbon nanotubes in solutions and Langmuir-Blodgett films**, M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai, *Langmuir*, **2001**, *17*, 5125-5128.
- [5] **Solution properties of single-wall carbon nanotubes**, J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science*, **1998**, *282*, 95-98.
- [6] **Dissolution of single-walled carbon nanotubes**, M. H. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 834-840.
- [7] **End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes**, M. A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *347*, 8-12.
- [8] **Soluble dendron-functionalized carbon nanotubes : preparation, characterization, and properties**, Y.-P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L. A. Riddle, Y. J. Yu, D. L. Carroll, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 2864-2869.
- [9] **Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes**, J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 2525-2528.
- [10] **Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes : ozone oxidation at 298 K**, D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates Jr., J. Liu, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2383-2384.
- [11] **Nucleophilic substitution of fluorinated C₆₀**, R. Taylor, J. H. Holloway, E. G. Hope, A. G. Avent, G. J. Langley, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, *9*, 665-667.
- [12] **Fluorination of carbon nanotubes**, A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin, *Carbon*, **1997**, *35*, 723-728.
- [13] **Fluorination of arc-produced carbon material containing multiwall nanotubes**, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 1472-1476.
- [14] **Novel chemistry of elemental carbon : graphite, fullerenes and nanotubes**, E. T. Mickelson, thèse de doctorat, Rice University, Houston TX, mars **1999**.
- [15] **Reversible sidewall functionalization of buckytubes**, P. J. Boul, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *310*, 367-372.
- [16] **Sidewall functionalization of carbon nanotubes**, M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *40*, 4002-4005.
- [17] **Chemical attachment of organic functional groups to single-walled carbon nanotube material**, Y. Chen, R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, W. H. Lee, E. C.

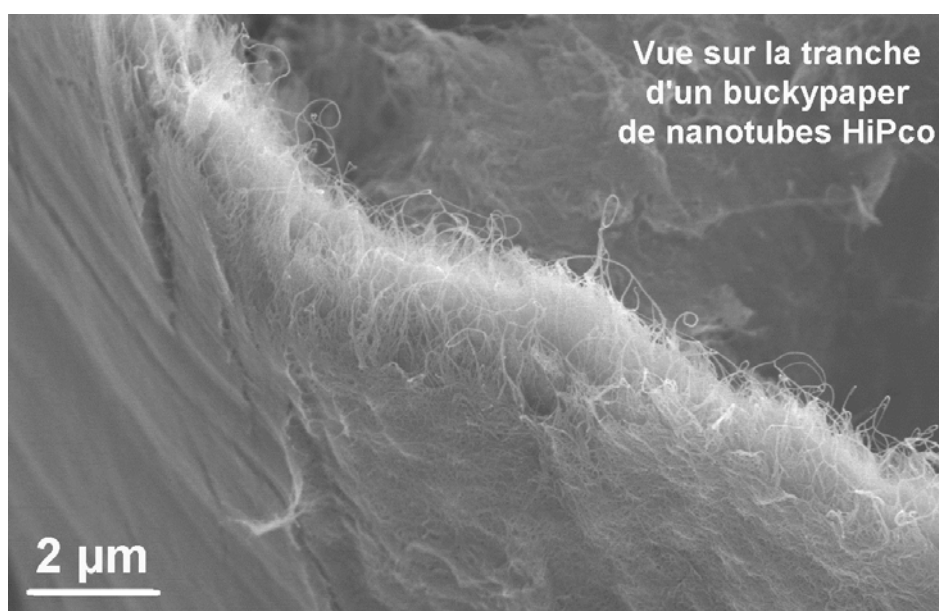
- Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley, R. E. Smalley, *J. Mater. Res.*, **1998**, *13*, 2423-2431.
- [18] **Study on dichlorocarbene cycloaddition isomers of armchair single-walled carbon nanotubes**, R. Li, Z. Shang, G. Wang, Y. Pan, Z. Cai, X. Zhao, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **2002**, à paraître.
- [19] **Organic functionalization of carbon**, V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 760-761.
- [20] **Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : a bucky paper electrode**, J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6536-6542.
- [21] **Electrochemical modification of carbon nanotubes**, S. Kooi, Y. Fan, U. Schlecht, M. Burghard, K. Kern, *Nanotube 2001, International Workshop on the science and application of nanotubes, Potsdam*.
- [22] **Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds**, J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3823-3824.
- [23] **Preparation, alignment, and optical properties of soluble poly(phenylacetylene)-wrapped carbon nanotubes**, B. Z. Tang, H. Xu, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2569-2576.
- [24] **Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping**, M. J. O'Connell, P. J. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *342*, 265-271.
- [25] **Roping and wrapping carbon nanotubes**, K. D. Ausman, M. J. O'Connell, P. J. Boul, L. M. Ericson, M. J. Casavant, D. A. Walters, C. Huffman, R. Saini, Y. Wang, E. Haroz, E. W. Billups, R. E. Smalley, *Proceedings of XVth international winterschool on electronic properties of novel materials euroconference Kirchberg, Tirol, Austria 2000*.
- [26] **Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes**, B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science*, **2000**, *290*, 1331-1334.
- [27] C. Huffman, M. O'Connell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, **2001**, in preparation.
- [28] **Enhancement of adsorption inside of single-walled nanotubes : opening the entry ports**, A. Kuznetsova, D. B. Mawhinney, V. Naumenko, J. T. Yates Jr., J. Liu, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *321*, 292-296.
- [29] **Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents**, E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 4318-4322.
- [30] **Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential**, L. A. Girifalco, M. Hodak, R. S. Lee, *Phys. Rev. B*, **2001**, *62*, 13104-13109.
- [31] **Functionalisation of carbon nanotubes for composites**, S. Delpeux, K. Metenier, R. Benoit, F. Vivet, L. Boufendi, S. Bonnamy, F. Betgu, *AIP Conference Proceedings*, **1999**, *486*, 470-473.
- [32] **Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology**, S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Wooley, C. Li Cheung, C. M. Lieber, *Nature*, **1998**, *394*, 52-55.
- [33] **Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product and characterization**, A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodríguez-Macías, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *App. Phys. A*, **1998**, *67*, 29-37.
- [34] **Coalescence of single-walled carbon nanotubes**, M. Terrones, H. Terrones, F. Banhart, J.-C. Charlier, P. M. Ajayan, *Science*, **2000**, *288*, 1226-1229.

- [35] **Diameter doubling of single-wall nanotubes**, P. Nikolaev, A. Thess, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 266, 422-426.
- [36] **Raman scattering study of coalesced single walled carbon nanotubes**, S. L. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, R.E. Smalley, *J. Mater. Res.*, **1998**, 13, 2405-2411.
- [37] **Encyclopédie des gaz**, édité par AIR LIQUIDE, division scientifique.
- [38] **Opening and purification of carbon nanotubes in high yields**, H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 275-276.
- [39] **Fluorination of carbon blacks : an X-Ray photoelectron spectroscopy study : I A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. II XPS investigation of some reference compounds**, G. Nansé, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet, A. Tressaud, *Carbon*, **1997**, 35, 175-194.
- [40] **Stoichiometry dependence of the Raman spectrum of alkali-doped single-wall carbon nanotubes**, N. Bendiab, E. Anglaret, J.-L. Bantignies, A. Zahab, J. L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis, S. Lefrant, *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 245424.
- [41] **Low-frequency Raman modes in Cs- and Rb- doped single wall carbon nanotubes**, N. Bendiab, A. Righi, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, L. Duclaux, F. Béguin, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 339, 305-310.
- [42] **Probing the single-wall carbon nanotube bundle : Raman scattering under high pressure**, U. D. Venkateswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, P. C. Eklund, *Phys. Rev. B*, **1999**, 59, 10928-10934.
- [43] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 3779-3782.
- [44] **Electronic states in a finite carbon nanotube : a one-dimensional quantum box**, A. Rubio, D. Sanchez-Portal, E. Artacho, P. Orjedo, J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 3520-3523.
- [45] **Van der Waals interaction in nanotube bundles : consequences on vibrational modes**, L. Henrard, E. Hernández, P. Bernier, A. Rubio, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, R8521-R8524.
- [46] **Resonance Raman scattering of Br₂ doped single-walled carbon nanotube bundles**, H. Kataura, Y. Kumazawa, N. Kojima, Y. Maniwa, I. Umez, S. Masubuchi, S. Kazama, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, Y. Achiba, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **2000**, 340, 757-762.
- [47] M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, O. Chauvet, J.-Y. Mevellec, L. Vaccarini, P. Bernier, **2001**, *Proceedings of the MRS Fall Meeting, Boston 2000*.
- [48] **Fluorination of single-wall carbon nanotubes**, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, 188-194.
- [49] **Organic solvent dispersions of single-walled carbon nanotubes : towards solutions of pristine nanotubes**, K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, M. Korobov, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8911-8915.
- [50] **Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes**, G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Appl. Phys. A*, **1998**, 67, 117-119.
- [51] **Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates**, J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. A. Walters, P. Boul, W. Lu, A. J. Rimer, K.A. Smith, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 103, 125-129.
- [52] **Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces**, T. Hertel, R. E. Walkup, P. Avouris, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 13870-13873.
- [53] **A spectroscopic study of the fluorination and defluorination reactions on single-walled carbon nanotubes**, P. R. Marcoux, J. Schreiber, P. Batail, S. Lefrant, J. Renouard, G. Jacob, D. Albertini, J.-Y. Mevellec, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 2278-2285.

[54] **Mesoporous alumina molecular sieves**, S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 1102-1105.

Chapitre 4 : Greffage électrochimique de nanotubes monocouches

| | |
|--|------------|
| 1 Introduction | 147 |
| 1.1 Greffage de surfaces carbonées | 147 |
| 1.2 Greffage électrochimique de nanotubes monocouches | 148 |
| 1.2.1 Utilisation d'un buckypaper comme électrode | 148 |
| 1.2.2 Greffage d'un fagot individuel | 149 |
| 1.3 Objectifs | 151 |
| 1.4 Nanotubes employés | 152 |
| 1.5 Caractérisations des échantillons greffés | 155 |
| 1.5.1 Spectroscopie de diffusion Raman | 155 |
| 1.5.2 Spectroscopie de photoélectrons X | 157 |
| 2 Greffage électrochimique d'un film de nanotubes monocouches | 158 |
| 2.1 Choix du montage | 158 |
| 2.1.1 Cellule statique avec buckypaper | 158 |
| 2.1.2 Cellule à cathode poreuse avec buckypaper | 159 |
| 2.1.3 Cellule statique avec film supporté | 161 |
| 2.2 Cinétique de la réaction | 163 |
| 2.3 Détermination de la stœchiométrie des produits | 164 |
| 2.3.1 Diffusion Raman | 164 |
| 2.3.2 Spectroscopie de photoélectrons X | 165 |
| 2.4 Etude de la réactivité des nanotubes | 169 |
| 2.4.1 Paramètres influant sur la réactivité | 169 |
| 2.4.2 Etude par diffusion Raman | 170 |
| 3 Conclusions et perspectives | 173 |
| 3.1 Le greffage électrochimique | 173 |
| 3.2 La solubilisation | 173 |
| 3.3 Le couplage avec d'autres groupes | 174 |
| Références bibliographiques | 176 |



1 Introduction

1.1 Greffage de surfaces carbonées

Différentes méthodes existent pour **modifier des surfaces carbonées « classiques »** (fibres de carbone, graphite HOPG, carbone vitreux). On peut les regrouper en deux grandes classes de réactions :

1. La réaction avec des oxydants forts permet la formation de fonctions oxygénées : par oxydation électrochimique au potentiel de décomposition de l'eau, ^{1,2,3,4} par traitement acide (sulfurique ou nitrique), ⁵ par emploi de KMnO_4 , ⁶ par oxydation en phase gazeuse ⁵ ou par traitement plasma. ^{7,8} L'inconvénient de ces réactions réside dans la **grande variété des fonctions** oxygénées formées sur la surface carbonée, il s'agit de méthodes de fonctionnalisation non spécifiques.
2. D'autres méthodes, plus douces, permettent le **greffage de groupes organiques spécifiques** : il s'agit de méthodes d'oxydation électrochimique d'amines primaires et secondaires, ^{9,10,11} d'alcools, ^{12,13} de carboxylates, ¹⁴ d'hydrazides ^{15,16} ou encore de réduction de sels de diazonium. ^{17,18,19,20,21} Elles conduisent aux greffages covalents, respectivement, de $-\text{NHR}$, $-\text{OR}$, $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{NHR}$ et $-\text{phényl-R}$ sur des surfaces carbonées.

Différentes formes de carbone ont été fonctionnalisées avec ces méthodes : du carbone vitreux, ^{9,10,12,14,15,16} du graphite HOPG, ^{16,22,23} des fibres de carbone, ^{9,24} des sphères de carbone vitreux, ²⁵ du noir de carbone. ^{26,27} Les objectifs de la fonctionnalisation sont divers :

- Lorsqu'il est question de fonctionnalisation de **fibres de carbone**, il s'agit d'accroître l'adhésion avec une résine, ^{20,28,29} de manière à améliorer les propriétés mécaniques d'un composite.
- En ce qui concerne la modification de **surfaces d'électrodes** (HOPG ou carbone vitreux), le greffage permet la détection sélective de certains solutés. ³⁰
- La fonctionnalisation de **matériaux carbonés à haute surface spécifique** (noirs de carbone, feutre de fibres de carbone, sphères de carbone vitreux) trouve des applications multiples : phase stationnaire en HPLC, ²⁵ supports pour l'échange d'ions, ²⁴ la catalyse, ³¹ ou encore la chimie combinatoire. ^{32,33}

La **réduction électrochimique de sels d'aryldiazonium** est une technique récente de greffage covalent de surfaces carbonées diverses. Elle implique la génération d'un radical aryle par réduction d'un sel de diazonium en milieu aprotique, suivie de la formation d'une liaison C-aryle (cf. Figure 1). ^{17,34} La méthode peut s'appliquer à toute surface carbonée, du moment que cette dernière puisse servir d'électrode : graphite HOPG, fibres de carbone, feutres de fibres, carbone vitreux. Cette technique a trouvé des applications telles que le renfort de composites fibres de carbone/résine époxy (cf. Figure 2), ²⁰ ou encore la fabrication de nouvelles électrodes pour les biotechnologies (cf. Figure 3). ²¹

Remarquons enfin que, les sels de diazonium étant peu stables, la **formation du radical peut se faire sans électrochimie**. Le greffage de noirs de carbone à haute surface spécifique (230 à $560 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) a été décrit par simple mélange du noir de carbone avec une solution de sel de diazonium. Toutefois, la densité surfacique des groupes ainsi greffés est bien inférieure à celle obtenue lorsque la réaction est réalisée par voie électrochimique.

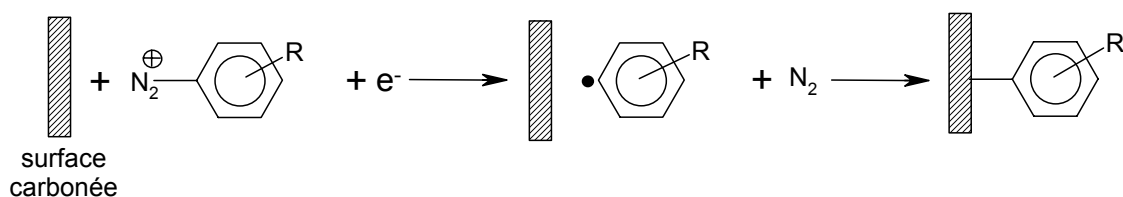


Figure 1. Schématisation du processus de greffage covalent de groupes fonctionnels par réduction électrochimique d'un sel d'aryldiazonium.¹⁷

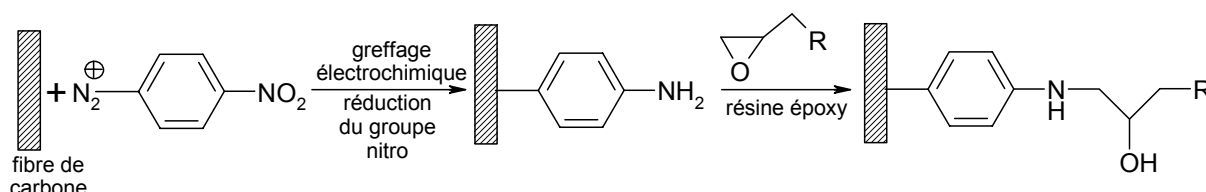


Figure 2. Le greffage de groupes 4-nitrophényles en milieu acide a lieu simultanément avec la réduction de la fonction NO_2 . Les groupes 4-aminophényles qui en résultent peuvent, à leur tour, réagir sur les fonctions époxy d'une résine, de manière à renforcer l'adhésion entre les fibres de carbone et la résine.²⁰

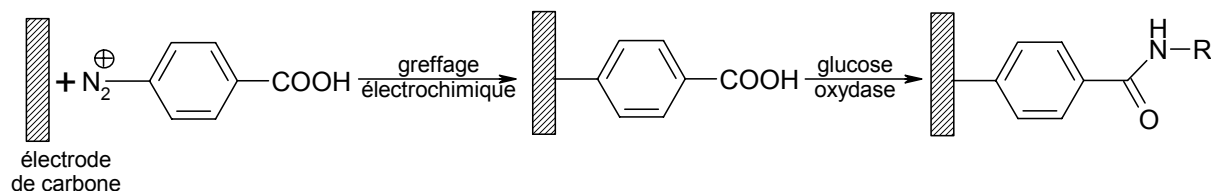


Figure 3. Le greffage avec des groupes 4-phénylacétiques permet d'immobiliser, grâce à des liaisons amides, une enzyme à la surface d'une électrode en carbone vitreux.²¹

1.2 Greffage électrochimique de nanotubes monocouches

Il est à priori très simple d'étendre aux nanotubes la réaction de greffage électrochimique par réduction de diazoniums : il suffit de réaliser une électrode en nanotubes.³⁵ La réaction a également été décrite à une toute autre échelle, sur un fagot individuel déposé sur une surface lithographiée.³⁶

1.2.1 Utilisation d'un buckypaper comme électrode

La première approche a été décrite par Bahr et coll.³⁵ et consiste à réaliser une électrode avec un buckypaper de nanotubes monocouches de type HipCo (cf. Chapitre 1). Ce dernier est préparé par filtration d'une dispersion de SWNTs dans le 1,2-dichlorobenzène (solvant particulièrement adapté pour solubiliser les nanotubes HipCo³⁷) à travers une membrane de téflon à $0,2 \mu\text{m}$ Ø. Après séchage, un film de nanotubes (*buckypaper*) est décollé du téflon. Le contact électrique entre ce film et le circuit électrique est réalisé par le biais d'une pince crocodile et de laque d'argent.

Le buckypaper (1 à 2 mg) constitue l'électrode de travail et est immergé dans une solution du sel d'aryldiazonium dans l'acétonitrile, dans une cellule à trois électrodes (montage à potentiel constant). Un potentiel de $-1,0 \text{ V}$ est appliqué pendant une période de 30 min. La

spectroscopie d'absorption dans le visible (cf. Figure 4a) indique bien la perte de la structure électronique des nanotubes greffés du fait du changement d'hybridation d'un grand nombre de carbones. Diverses fonctionnalisations ont été testées (Figure 4b), et les stœchiométries déterminées dans chacun des cas par ATG sous argon : la perte de masse observée après un chauffage prolongé à 500°C correspond à la masse de groupes greffés. Malgré les valeurs élevées obtenues au niveau des stœchiométries (un greffon tous les 20 à ~ 40 carbones), seuls les nanotubes **4** (greffage par des 4-terbutylphényles) font preuve d'une solubilité accrue par rapport aux tubes initiaux.

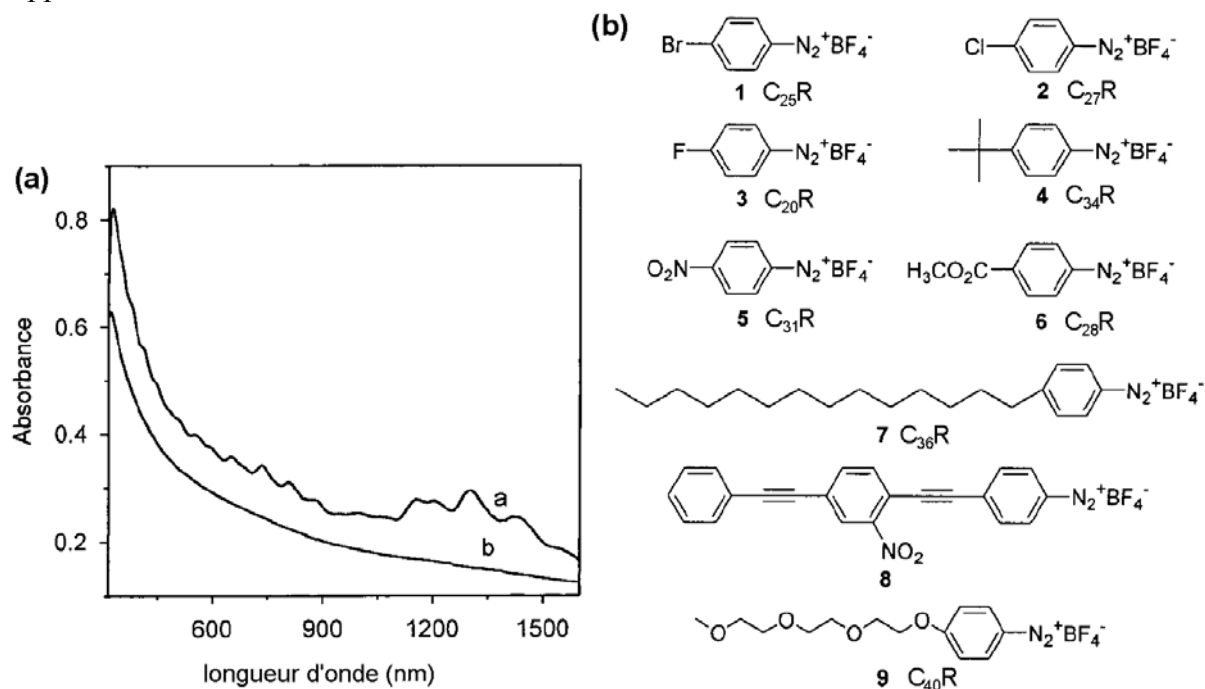


Figure 4. Fonctionnalisation d'un buckypaper utilisé comme une électrode.³⁵ (a) Spectre d'absorption optique dans le DMF, illustrant la perte de la structure électronique due à la fonctionnalisation. La courbe **a** correspond aux nanotubes avant greffage. La courbe **b** représente le spectre des nanotubes **1** (greffage par des groupes 4-bromophényles). (b) Représentation des différents sels d'aryldiazonium utilisés par les auteurs, avec les valeurs de stœchiométrie C_nR déterminées par ATG sous argon (où C est un carbone des parois du nanotube et R le groupe greffé).

1.2.2 Greffage d'un fagot individuel

Une deuxième approche consiste à **effectuer la réaction sur un fagot individuel**, de manière à observer par AFM, sur un même fagot, les changements structuraux induits par le greffage.³⁶ Des nanotubes sont tout d'abord déposés sur une surface de SiO_2 fonctionnalisée avec des amines (cf. Figure 5a, il s'agit de la méthode de dépôt déjà évoquée dans le Chapitre 2). Des contacts en Au-Pd sont ensuite dessinés sur les fagots par lithographie, de manière à établir un contact électrique avec certains d'entre eux (Figure 5b).

La Figure 5c représente l'image AFM des fagots contactés avant la réaction de greffage électrochimique. Un potentiel est ensuite appliqué sur une des électrodes. La Figure 5d représente la même zone après le greffage de groupes 4-nitrophényles. Les fagots en contact avec l'électrode de gauche, où a été appliqué le potentiel, sont devenus plus gros du fait du greffage. Il est à noter que les fagots en contact avec les autres électrodes n'ont pas été modifiés au niveau de leurs diamètres.

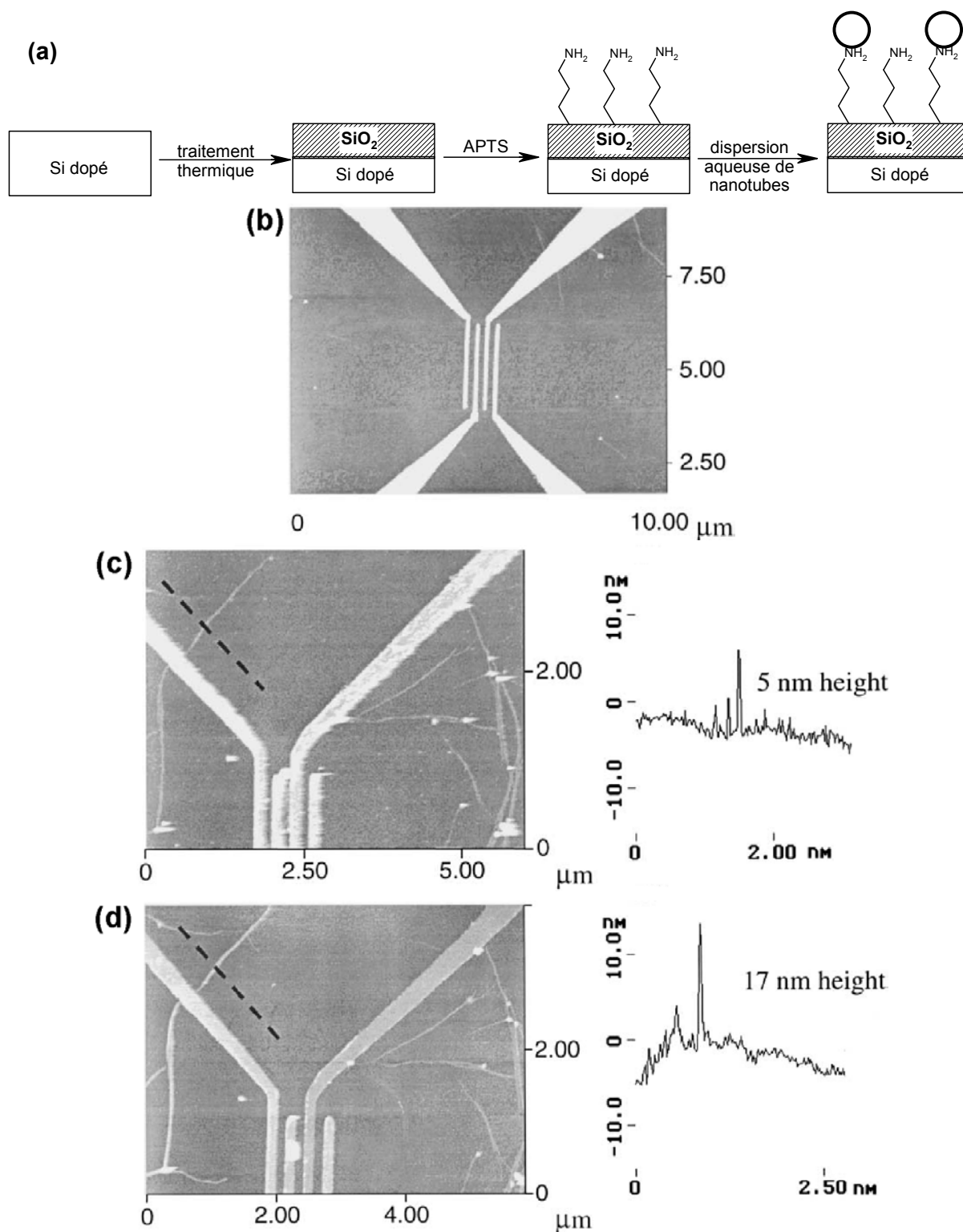


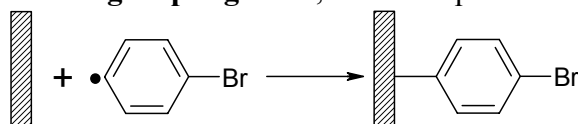
Figure 5. (a) Schématisation du processus de dépôt de nanotubes sur une surface de SiO_2 greffée à l'APTS. (b) Image AFM d'une électrode typique dessinée par lithographie au-dessus des fagots déposés. (c) Image AFM des fagots avant le greffage électrochimique. Le profil des hauteurs représenté à droite correspond aux altitudes relevées sur la ligne en pointillés à gauche. La réaction est réalisée par application, sur l'électrode de gauche, d'un potentiel de $-1,3$ V par rapport à une électrode de référence en Pt plongée dans la solution (tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium dans l'acétonitrile). (d) Image AFM après greffage. Les fagots en contact avec l'électrode de gauche voient leur hauteur fortement accrue.³⁶

1.3 Objectifs

Notre objectif est de pouvoir greffer, par réduction électrochimique de sels d'aryldiazonium, des quantités relativement importantes de nanotubes monocouches (plusieurs mg par essai), dans le but de les solubiliser en solvant polaire, et plus particulièrement dans l'eau. Pour cela nous **chercherons avant tout à greffer des groupes chargés, et en recherchant la stœchiométrie maximale.**

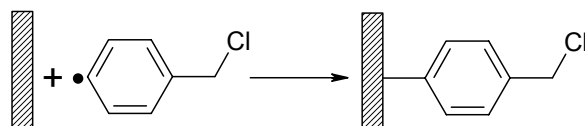
Le deuxième objectif est de réaliser une étude spectroscopique plus approfondie (XPS et Raman) des produits greffés par cette méthode, ce qui n'a pas encore été réalisé dans les travaux de Bahr et coll.³⁵ Nous chercherons notamment une **méthode non destructive de détermination des stœchiométries** des objets (les valeurs obtenues par Bahr et coll. sont déterminées par ATG). L'idéal serait de pouvoir, à terme, déterminer une stœchiométrie par la seule donnée d'un spectre Raman.

En ce qui concerne **le choix des groupes greffés**, nous évoquerons le 4-bromophényle :

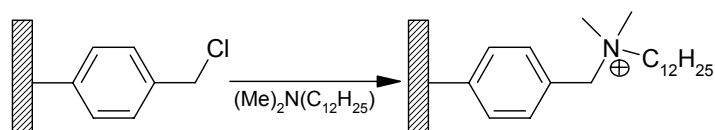


Ce groupe a été choisi pour deux raisons : i) le sel de tétrafluoroborate de diazonium est commercial ; ii) le brome est un élément donnant beaucoup de signal en XPS, assurant ainsi la détection des groupes greffés, même pour des stœchiométries très faibles.

En ce qui concerne les groupes neutres, nous avons aussi employé le tétrafluoroborate de 4-chlorométhylbenzène diazonium (fourni par J. Pinson, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Paris 7, et P. Hapiot, Laboratoire de Synthèse et Electrosynthèse Organique, Rennes 1) :

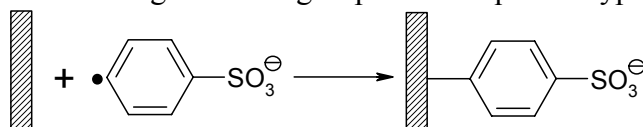


La substitution nucléophile du chlore par une amine tertiaire peut ensuite mener à un groupe cationique :

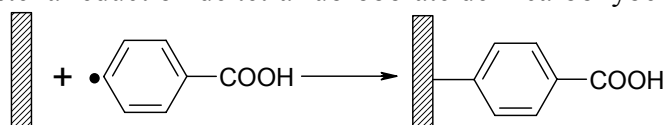


On peut arriver ainsi à **lier les nanotubes à des ammoniums quaternaires en deux étapes à peine**. Notons qu'en partant de fluorotubes, la fonctionnalisation par de tels groupes requiert, a priori, au moins quatre étapes (cf. Chapitre 3, paragraphe 6).

Nous avons également cherché à greffer des groupes anioniques de type sulfonate :



Enfin, nous avons testé la réduction de tétrafluoroborate de 4-carboxybenzène diazonium :



Le greffage par un acide carboxylique présente un double attrait : i) un groupe anionique, le benzoate, peut être obtenu par simple déprotonation ; ii) une multitude de couplages avec d'autres groupes fonctionnels peut être envisagée par le biais de liaisons ester ou amide.

1.4 Nanotubes employés

Nous avons employé pour nos essais de greffage électrochimique des nanotubes commerciaux (*Carbon Nanotechnologies Incorporated*, Houston TX, <http://www.cnanotech.com>), produits par le procédé HiPco³⁸ (cf. Chapitre 1) et non purifiés. Ces tubes ont été choisis pour trois raisons :

- Le constructeur annonce des **fractions molaires en impuretés extraordinairement faibles** dans le produit brut : à peine 1 %mol de carbone et 5 %mol de catalyseur (du fer). Ces valeurs sont inférieures à celles annoncées par d'autres constructeurs après purification.
- Des nanotubes bruts n'ont subi **aucune oxydation préalable**, aucun traitement chimique avant nos propres expériences. Cela facilite donc l'interprétation des résultats concernant nos essais de fonctionnalisation.
- Le **prix**, 500 \$ le gramme, est particulièrement attractif par rapport à la concurrence, du fait de la capacité du procédé HiPco à produire de grandes quantités journalières.

L'observation, en microscopie à balayage, de ces nanotubes laisse supposer une pureté exceptionnelle : on n'aperçoit ni nanoparticules, ni agrégats de carbone amorphe, et ce même à forts grossissements (cf. Figure 6). En fait, l'observation en microscopie à transmission révèle la présence de **nombreuses particules de catalyseur de faible taille, typiquement de 2 à 5 nm de diamètre** (Figure 7). Une analyse massique élémentaire nous a menés aux résultats suivants :

| | |
|------------------------|------------------------------------|
| Pourcentages massiques | %C = 73,6 / %Fe = 16,4 / %O = 10,0 |
| Pourcentages molaires | %C = 86,9 / %Fe = 4,2 / %O = 8,9 |
| Rapports molaires | C/Fe = 20,8 / O/Fe = 2,1 |

Le fer des nanoparticules semble donc oxydé au degré II. On peut constater que, comme dans le cas des nanotubes des Chapitres 2 (arc électrique, Montpellier) et 3 (ablation laser, Houston), les particules catalytiques sont recouvertes de feuillets graphitiques, mais en moins grand nombre. Comme l'indique l'encadré de la Figure 8, il n'y a guère plus de deux à trois feuillets par particule. Notons enfin que nos observations en MET confirment qu'il y a en effet **très peu de carbone amorphe**. On a pu remarquer qu'il recouvre peu les fagots, mais se situe plutôt autour des nanoparticules métalliques, comme on peut le voir sur la Figure 8.

En ce qui concerne le spectre Raman, le point remarquable réside dans le grand nombre de pics au niveau des modes radiaux (Figure 9a), dans une large gamme de nombre d'ondes : de 173 cm⁻¹ à 294 cm⁻¹. Ceci indique une **forte dispersité dans les diamètres** des SWNTs : entre 7,6 et 12,9 Å, d'après la relation entre ν et $1/d$.³⁹ Le pic le plus intense correspond à un diamètre de ~ 8 Å, soit la dimension d'un C₆₀. Cela constitue un des plus petits diamètres connus à l'heure actuelle.

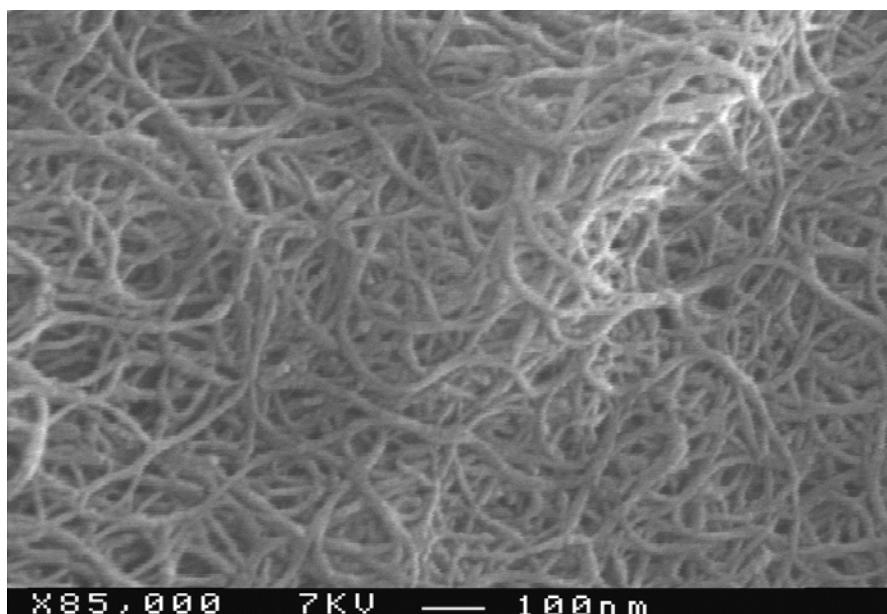


Figure 6. Image MEB des nanotubes HiPco employés lors de nos essais de greffage électrochimique.

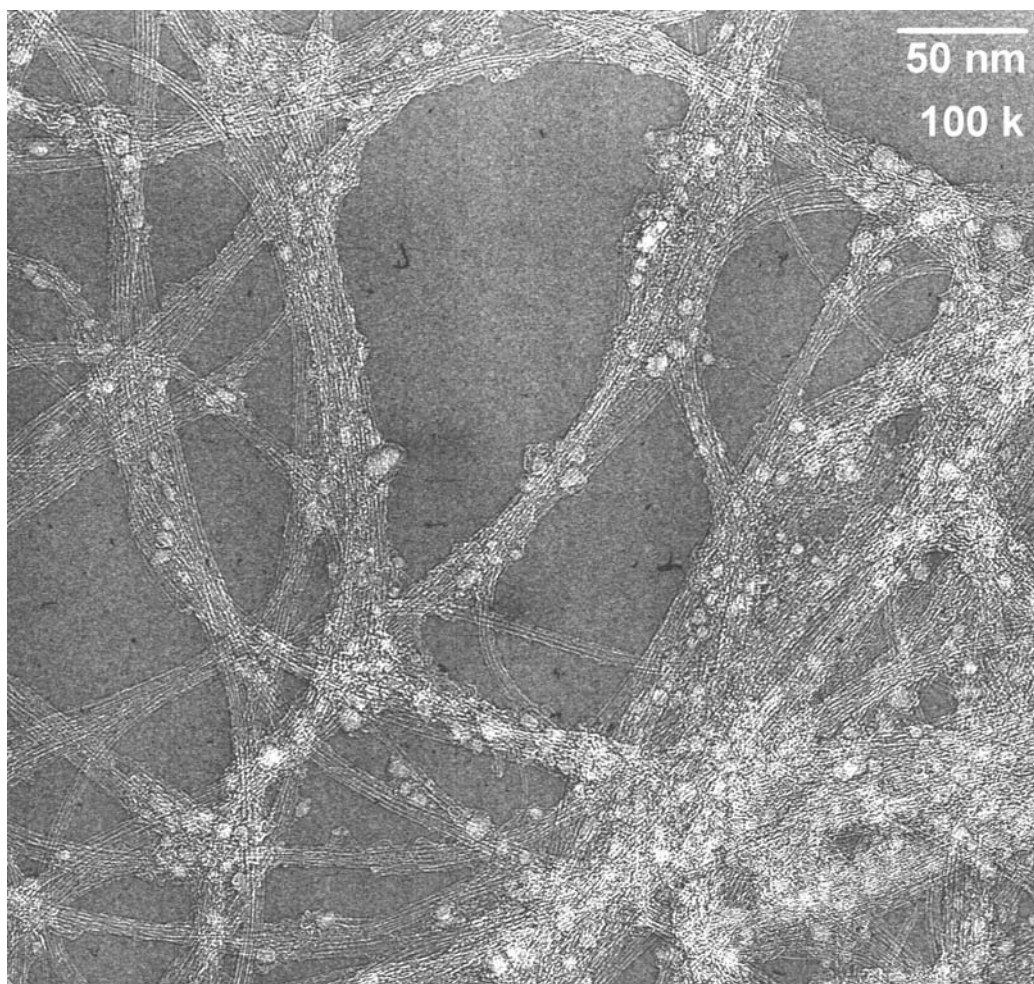


Figure 7. Image MET des nanotubes HiPco employés lors de nos essais de greffage électrochimique.

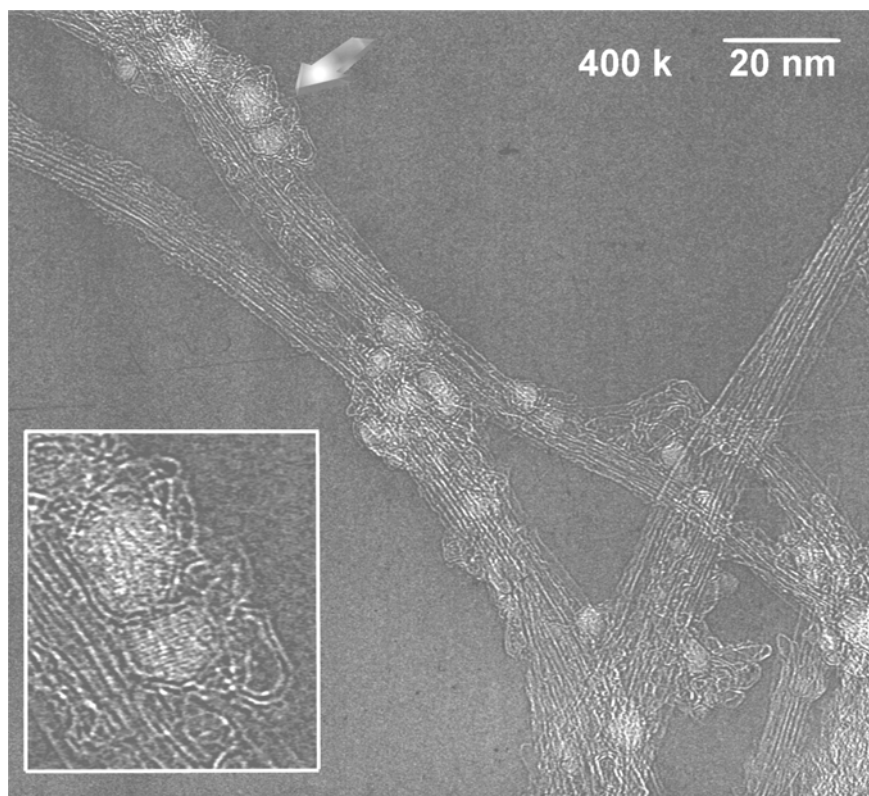


Figure 8. Image MET des nanotubes HiPco employés lors de nos essais de greffage électrochimique. La flèche indique les deux nanoparticules de catalyseur qui apparaissent dans l'agrandissement en bas à droite.

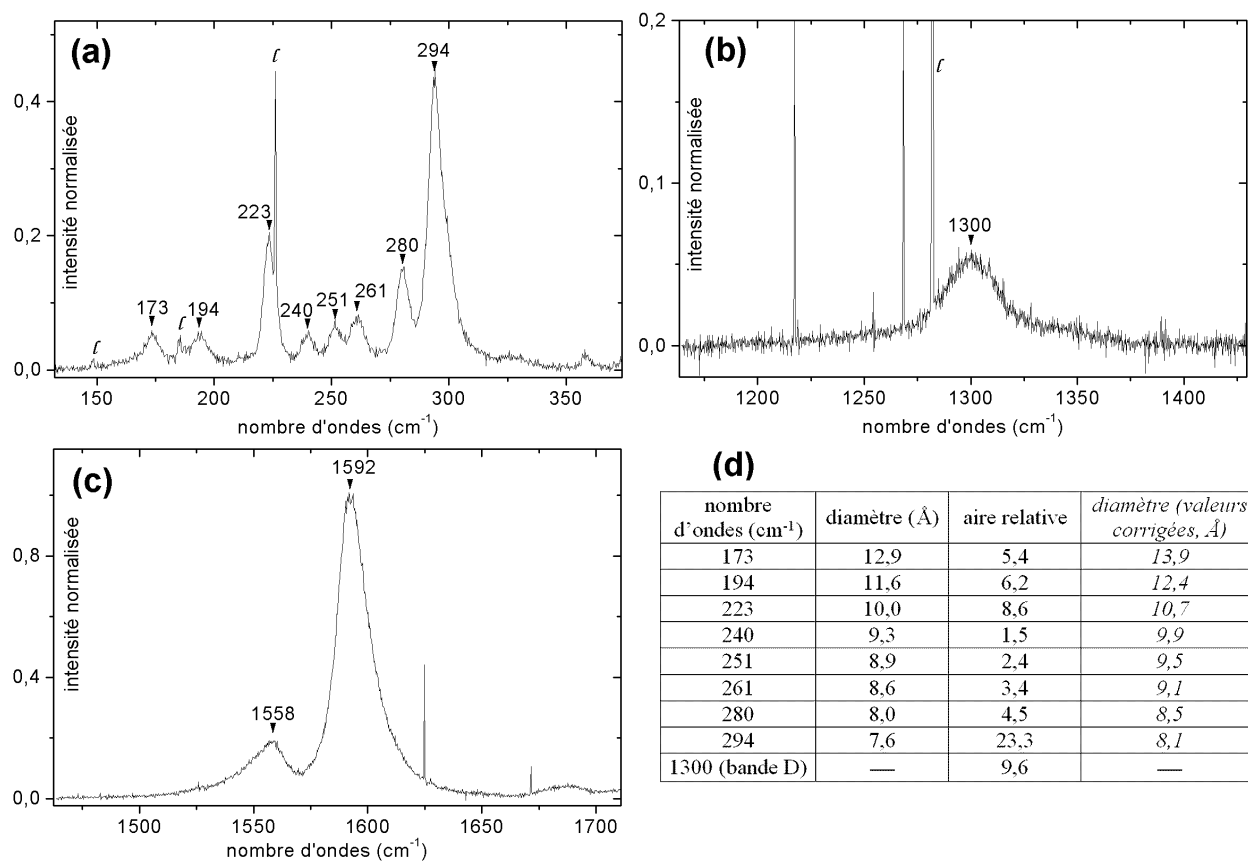


Figure 9. Spectre de diffusion Raman à 676 nm des nanotubes bruts *Carbon Nanotechnologies Incorporated*. Le *l* indique une raie laser. Les intensités sont normalisées en fixant à 1 l'intensité du mode

tangentiel à 1592 cm^{-1} . Dans le tableau (d), les valeurs de diamètre sont calculées d'après la loi $\nu\text{ (cm}^{-1}) = 2237,5/d\text{ (Å)}$,³⁹ sans tenir compte de l'effet fagot. Les aires relatives sont calculées en fixant à 100 l'aire du mode tangentiel à 1592 cm^{-1} . Les valeurs de diamètre en italiques sont calculées en prenant en compte l'effet fagot, d'après la relation donnée par Alvarez et al.⁴⁰ : $\nu\text{ (cm}^{-1}) = 6,5 + 232/d\text{ (nm)}$.

1.5 Caractérisations des échantillons greffés

1.5.1 Spectroscopie de diffusion Raman

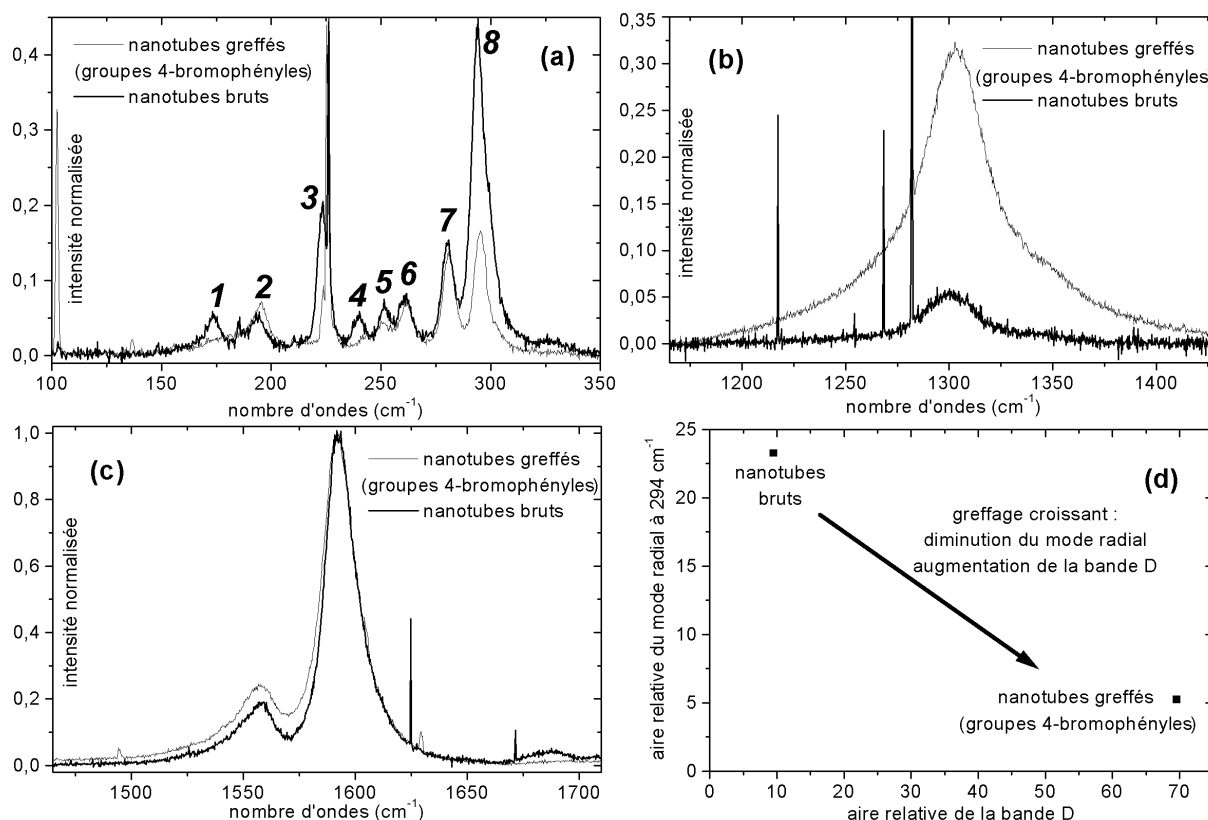


Figure 10. Mise en évidence du greffage par spectroscopie de diffusion Raman à 676 nm. Dans les spectres, les intensités sont normalisées en fixant à 1 l'intensité du mode tangentiel à 1592 cm^{-1} . Au niveau de la Figure (d), les aires relatives sont calculées en fixant à 100 l'aire du mode tangentiel à 1592 cm^{-1} .

Dans le cas de la formation de liaisons covalentes entre les carbones des parois et des fluors (Chapitre 3), rappelons que l'on observait :

- une diminution de l'intensité des modes radiaux, sans déplacement de fréquence ;
- une augmentation de l'intensité de la bande D, sans déplacement de fréquence ;
- un fort élargissement des modes tangentiels, avec une diminution de fréquence.

On s'attendait, en établissant des liaisons covalentes avec des groupes aryles, à des évolutions similaires. C'est effectivement ce qui se produit pour les modes radiaux et la bande D, comme on peut le voir sur la Figure 10, où est représenté le spectre d'un nos échantillons ayant subi un greffage par le tétrafluoroborate de 4-bromobenzène diazonium. **Les modes tangentiels ne sont par contre quasiment pas modifiés par la réaction** : aucun déplacement en fréquence de ces modes n'est observé, seul se produit un léger élargissement. Il s'agit là d'une différence notable avec les spectres des échantillons fonctionnalisés par le fluor.

Pour quantifier les évolutions spectroscopiques inhérentes à la formation de liaisons entre les parois des SWNTs et les groupes aryles, nous calculons les aires relatives des différents modes radiaux et de la bande D, en prenant pour référence l'aire du mode tangentiel à 1592 cm^{-1} . On a choisi ensuite de placer **chaque échantillon dans un plan : aire de la bande D (en x) / aire du mode radial (en y)**. Les modes radiaux n'évoluant pas de la même manière, ce diagramme peut être tracé pour chacun d'entre eux. Il a été représenté dans la Figure 10d, dans le cas du mode radial à 294 cm^{-1} , et d'un greffage par des bromophényles. Dans un tel diagramme, des nanotubes bruts sont situés en haut à gauche (faible bande D, fort mode radial), tandis qu'un échantillon fonctionnalisé se place plutôt en bas à droite.

Remarquons que dans notre étude Raman, nous mettons en évidence la fonctionnalisation **en suivant les modifications du spectre des nanotubes, et non pas l'apparition de bandes caractéristiques des groupes greffés**. En effet, les nanotubes donnent un signal beaucoup plus fort que les groupes qui leur sont liés. Dans le cas de la modification d'autres types de surfaces carbonées, il est parfois nécessaire d'adopter une autre approche : la Figure 11 représente le spectre Raman d'une électrode de carbone vitreux avant (B) et après (A) greffage électrochimique par des groupes 4-nitrophényles. Les deux bandes larges caractéristiques de la surface de carbone ne sont pas modifiées de manière sensible. Par contre, de très faibles bandes inhérentes à la présence des nitrophényles apparaissent suite à la fonctionnalisation (spectre C). Cette approche nécessite des temps d'intégration très longs, ce qui implique de prendre des précautions pour éviter une dégradation de l'échantillon sous l'effet du laser. Il faut alors soit refroidir l'échantillon, soit déplacer le faisceau sur la surface sondée au cours de l'expérience.

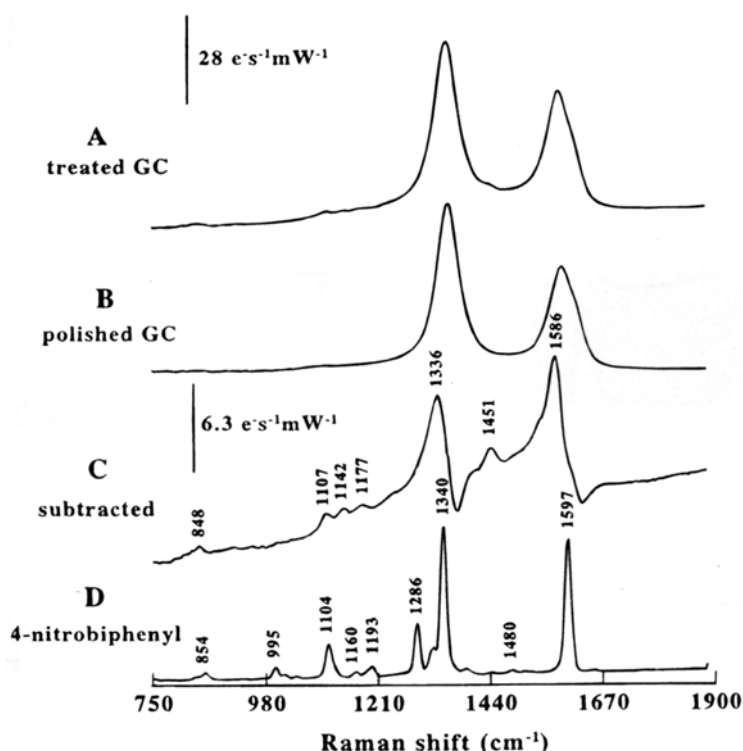


Figure 11. Spectres Raman à 488 nm d'une électrode de carbone vitreux (cumuls de 22 spectres de 500 s).
²² Le spectre A correspond à l'électrode fonctionnalisée, et le B à l'électrode polie (donc nue). Le C correspond à la différence A-B, et le D au spectre du 4-nitrobiphenyle.

1.5.2 Spectroscopie de photoélectrons X

Contrairement à la spectroscopie de diffusion Raman, l'**XPS permet une détermination de la stœchiométrie C_nR** , grâce aux pics des éléments apportés par les groupes greffés. Notons toutefois que la valeur obtenue pour n dépend de la table de facteurs de sensibilités. Si nous disposons d'échantillons de calibration dans le cas de la spectroscopie des fluorotubes (détermination du rapport C/F), il n'en est pas de même dans ce chapitre, où nous aurions besoin de pouvoir calibrer les rapports suivants :

- **C/Br** (greffage par des bromophényles),
- **C/Cl** (greffage par des chlorobenzyles),
- **C/S** (greffage par des phénylsulfonates),
- **C/O** (greffage par des carboxyphényles).

Une telle calibration n'a pas encore été réalisée. Elle nécessiterait de réaliser le spectre d'échantillons greffés de stœchiométries connues, déterminées par analyses massiques élémentaires. De telles analyses requièrent de grandes quantités de produits pour être fiables, or chaque essai de greffage n'implique pas plus de 1 mg de nanotubes.

Une autre différence entre l'**XPS** et le Raman se situe au niveau de la taille des zones sondées (cf. Figure 12). Cela revêt une importance lorsqu'on **caractérise le greffage d'un film** de nanotubes. La zone sondée en diffusion Raman est très profonde (elle traverse tout le film en fait), alors qu'elle est peu étendue dans le plan du film. Cette spectroscopie nous permet donc de **tester l'homogénéité du greffage en x et y**. A contrario, la zone sondée en XPS est très peu profonde mais très étendue horizontalement. Cette technique peut donc être utilisée pour **tester l'homogénéité du greffage en z**.

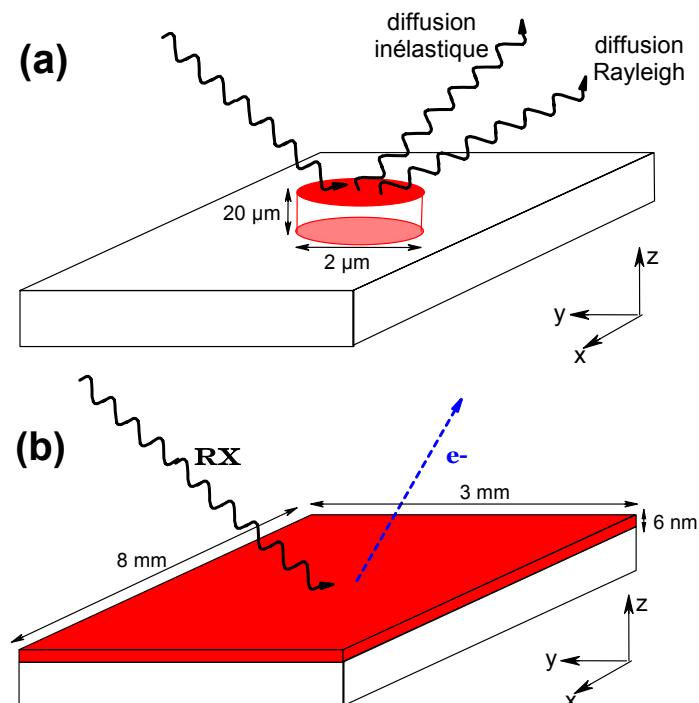


Figure 12. Caractérisations des échantillons greffés par spectroscopie (a) de diffusion Raman, (b) de photoélectrons X. Les dimensions indiquées sur chacun des deux schémas donnent la taille approximative de la zone sondée.

2 Greffage électrochimique d'un film de nanotubes monocouches

2.1 Choix du montage

2.1.1 Cellule statique avec buckypaper

Pour réaliser une réaction de greffage de nanotubes par réduction électrochimique de sels de diazonium, il « suffit » de préparer une électrode en nanotubes, du fait de leur caractère conducteur. Remarquons que ce **caractère conducteur va s'atténuer au fur et à mesure que le greffage progresse**. De même que dans le cas de la fluoration, la formation de liaisons covalentes au niveau des parois des SWNTs entraîne la destruction du réseau de liaisons insaturées. En résulte une modification profonde de leurs propriétés électroniques, comme en atteste le spectre d'absorption optique de la Figure 4a. Il est probable que cela constitue un **facteur limitant** : lorsque la stœchiométrie est tellement élevée que les nanotubes ne sont plus conducteurs, la réduction électrochimique des diazoniums ne peut plus se poursuivre.

Nous avons d'abord effectué des essais en utilisant comme électrode de travail un buckypaper tenu par une pince crocodile (cf. Figure 13), dans une cellule statique à trois électrodes (montage à potentiel constant). Pour gagner de la place, la contre-électrode et le récipient ne font qu'un, nous employons un creuset en graphite. Le buckypaper est produit par filtration d'une dispersion éthanolique de SWNTs sur une membrane en téflon (seuil de 1,2 μm). Il est obtenu en décollant le film de nanotubes de la membrane de filtration après séchage. Du fait de la difficulté à obtenir des films qui soient **à la fois minces, d'une bonne tenue mécanique et de plusieurs cm^2 de surface**, nous avons dû nous restreindre à des épaisseurs d'au moins 15 μm (et jusque 50 μm). En deçà de cette valeur, le buckypaper a tendance à se fragmenter en petits morceaux lorsqu'on le décolle de la membrane de filtration.

Un potentiel de -1 V est appliqué à l'électrode de travail pendant 30 minutes, dans une solution du sel d'aryldiazonium en large excès dans l'acétonitrile. Le buckypaper subit ensuite plusieurs lavages, de manière à le débarrasser du diazonium excédentaire et du sel de fond. Ces lavages consistent en une sonification basse densité (5 minutes) dans une série de solvants : acétonitrile, chloroforme, acétone et enfin éther. Lors de ces lavages, le buckypaper se désagrége en gros grains : le spectre XPS indique donc une stœchiométrie moyenne, et non pas celle de la surface uniquement. Des essais avec le tétrafluoroborate de 4-bromobenzène diazonium nous ont conduit à conclure que **seuls les nanotubes situés à la surface des buckypapers sont fonctionnalisés** :

1. Tous les paramètres étant identiques (concentrations en diazonium, sel de fond, temps, potentiel), les greffages de deux films d'épaisseurs différentes conduisent à des stœchiométries sensiblement différentes en XPS (C_{93}R et C_{56}R).
2. Les spectres Raman réalisés sur différents grains issus d'un même buckypaper donnent des valeurs de bande D et modes radiaux très différentes (cf. Figure 13), indiquant de fortes différences de stœchiométrie, à des échelles supérieures à 2 μm .

Du fait de ces problèmes à greffer le cœur des buckypapers, notre attention s'est ensuite portée sur une cellule où la solution de diazonium peut traverser l'électrode de travail. Nous avons donc effectué des essais avec une cellule à circulation, et non plus statique.

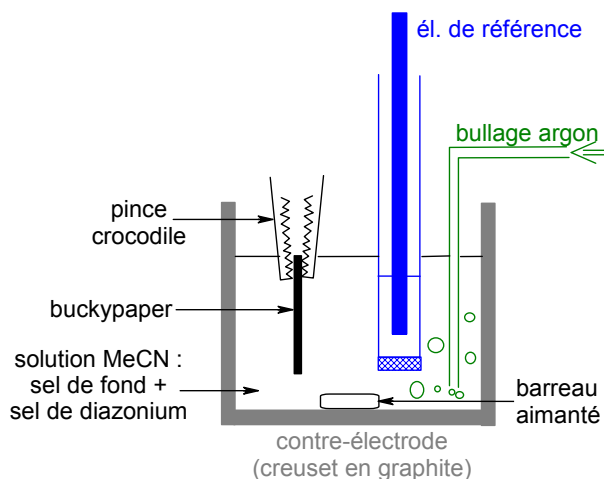


Figure 13. Schéma de la cellule statique avec buckypaper

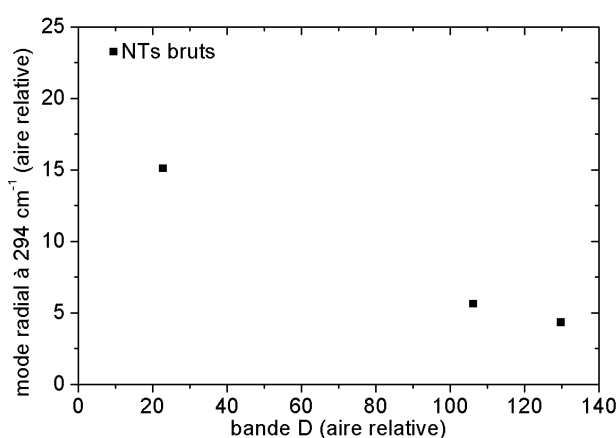


Figure 14. Mesures de diffusion Raman à 676 nm en plusieurs points d'un buckypaper fonctionnalisé par des 4-bromophényles avec le montage de la Figure 13.

2.1.2 Cellule à cathode poreuse avec buckypaper

La cellule électrochimique à cathode poreuse entre deux contre-électrodes a été mise au point à Rennes, par l'équipe du Professeur Moinet. **La solution de sel de fond et de sel de diazonium circule à travers l'électrode poreuse.** Ainsi par circulation continue est-il possible d'assurer un greffage plus homogène pour des formes de carbone à grandes surfaces spécifiques. C'est à ce titre qu'elle a été employée pour le greffage de feutres de carbone par l'équipe du Professeur Pinson à Paris 7.^{32,33} Nous avons employé le montage tel qu'il a été utilisé pour le greffage de feutres, en insérant tout simplement un buckypaper entre les morceaux de feutre (cf. Figure 15). Une pompe péristaltique assure la recirculation de la solution.

Reprenons le cas de la réduction du tétrafluoroborate de 4-bromobenzène diazonium : un potentiel de -1 V est appliqué à l'électrode de travail durant 2 h 30, avec un large excès de diazonium. Après les lavages, identiques à ceux du paragraphe précédent, la stœchiométrie moyenne déterminée par XPS ($C_{118}R$) ne révèle **pas de progrès par rapport au montage de la cellule statique** ($C_{93}R$ et $C_{56}R$). Le cœur du buckypaper n'est à nouveau pas ou peu fonctionnalisé, comme en atteste la forte hétérogénéité des mesures Raman (Figure 16) sur le

buckypaper après lavage (de même, ce dernier se désagrège en gros grains au cours du lavage).

Nous avons donc cherché à **diminuer l'épaisseur des buckypapers**, de manière à pouvoir les greffer sur toute leur épaisseur. Se pose alors le problème de la tenue mécanique des films de nanotubes : lorsqu'ils sont trop fins, il devient difficile d'obtenir d'un seul tenant des surfaces de plusieurs cm^2 et de les manipuler. Nous avons donc pris le parti de déposer les SWNTs sur un support poreux et chimiquement inerte.

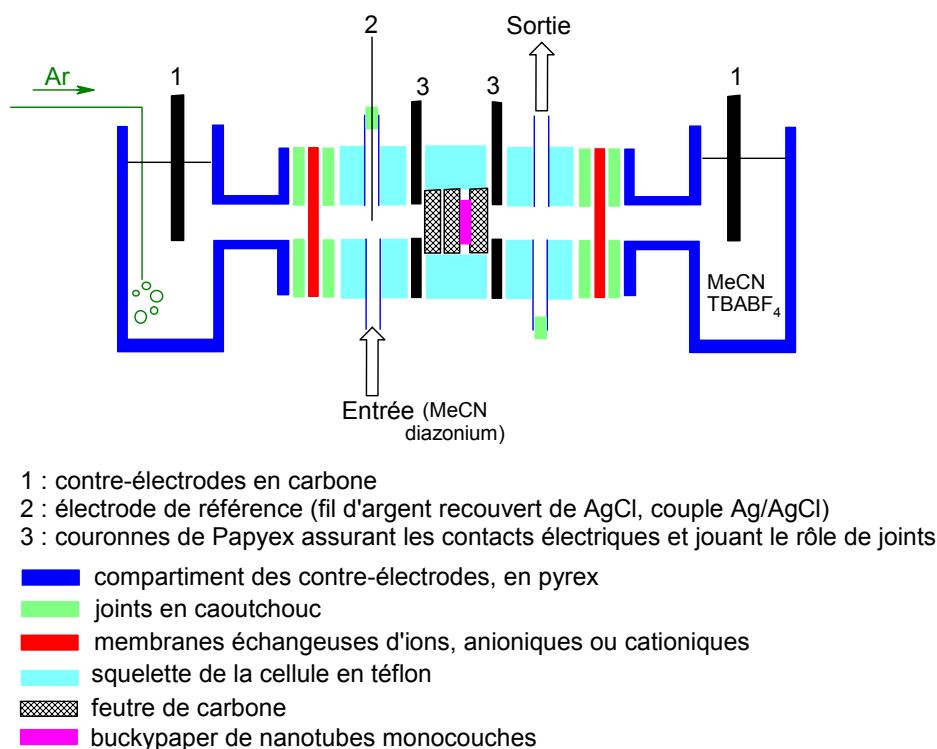


Figure 15. Schéma de la cellule à cathode poreuse. Pour améliorer l'efficacité de ce type de montage, il convient de placer l'électrode de travail entre deux contre-électrodes, l'une placée en amont, l'autre en aval. La meilleure répartition des potentiels est alors obtenue lorsque l'intensité I_1 du courant « en amont » et I_2 « en aval » vérifient $I_1/I_2 = 1,69$.³³ Dans notre cas, l'électrode de travail est constituée de feutres de carbone, entre lesquelles on a inséré un buckypaper. Les feutres sont reliés au circuit électrique par le biais de couronnes de Papyex.

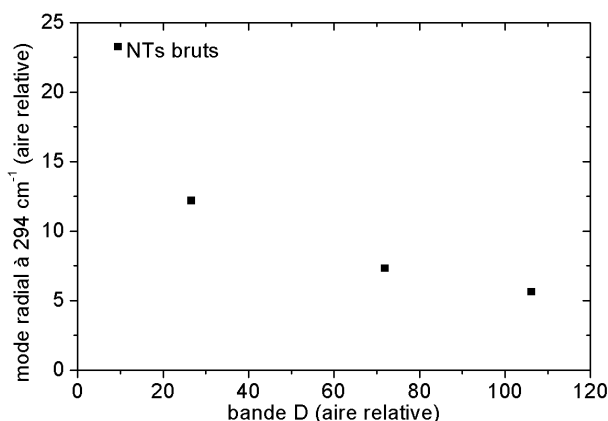


Figure 16. Mesures de diffusion Raman à 676 nm en plusieurs points d'un buckypaper fonctionnalisé par des 4-bromophényles avec le montage de la Figure 15.

2.1.3 Cellule statique avec film supporté

De manière à travailler sur des films de nanotubes plus minces (autour de 2 μm), nous avons décidé de les déposer sur un support. Notre choix s'est porté sur les membranes de téflon utilisées couramment pour récupérer des nanotubes après une mise en solution ou un lavage. Ces dernières présentent un triple avantage :

- Elles sont **poreuses**, avec un seuil de 1,2 μm , ce qui permet l'imprégnation des deux côtés du film par la solution.
- Elles sont chimiquement **inertes**.
- Les propriétés **anti-adhésives** du téflon permettent de faciliter le décollement du film après fonctionnalisation.

Les électrodes sont donc préparées de la manière suivante :

1. Les nanotubes sont tout d'abord dispersés dans de l'éthanol spectroscopique par sonification basse densité. La dispersion est ensuite filtrée sur une membrane de téflon, de manière à déposer un film de SWNTs.
2. Après séchage, un rectangle est découpé dans la membrane. On y perce quatre trous pour y faire passer un fil de cuivre (cf. Figure 17), de manière à former un cadre qui rigidifie l'ensemble.
3. Au niveau des deux trous supérieurs on dépose de la laque d'argent, afin d'établir un contact électrique entre la couche de nanotubes et le fil de cuivre.

Les films de nanotubes supportés sont ensuite utilisés comme électrodes de travail dans un montage classique à trois électrodes (cf. Figure 18). Un potentiel de -1 V est appliqué pendant une durée de 30 minutes, avec une concentration d'environ 10^{-2} M en sel d'aryldiazonium. La surface immergée du film de nanotubes est de l'ordre de 3 cm^2 , pour une épaisseur typique de 2 μm (les valeurs maximales ne dépassent pas les 4 à 5 μm). Le lavage des films supportés est réalisé de la même manière que celui des buckypapers : par sonification basse densité dans une série de solvants. Lors de ces lavages, une fraction des nanotubes se détache du support. Nous avons pu constater en diffusion Raman que cette fraction n'est pas davantage fonctionnalisée que le reste du film qui demeure sur la membrane en téflon.

Reprenons l'exemple de la fonctionnalisation par des 4-bromophényles. Nous notons un net progrès, **tant au niveau de la stœchiométrie des produits que de leur homogénéité**. Nous avons pu relever, après greffage avec le montage de la Figure 18, des stœchiométries XPS de C_5R , contre C_{56}R et C_{118}R avec les montages précédents. Les spectres Raman, réalisés en plusieurs points des films, montrent une bonne homogénéité en x-y (cf. Figure 19). Quant à l'homogénéité en z, nous avons pu dans quelques rares essais effectuer des mesures XPS sur la face d'un film exposée au solvant, puis le décoller du support sans le casser pour effectuer la spectroscopie de l'autre face (celle qui est accolée au téflon). Pour un film de 2 μm d'épaisseur greffé par des 4-bromophényles, nous avons abouti à des valeurs légèrement différentes : C_9R pour la face exposée au solvant, et C_3R pour la face accolée au téflon.

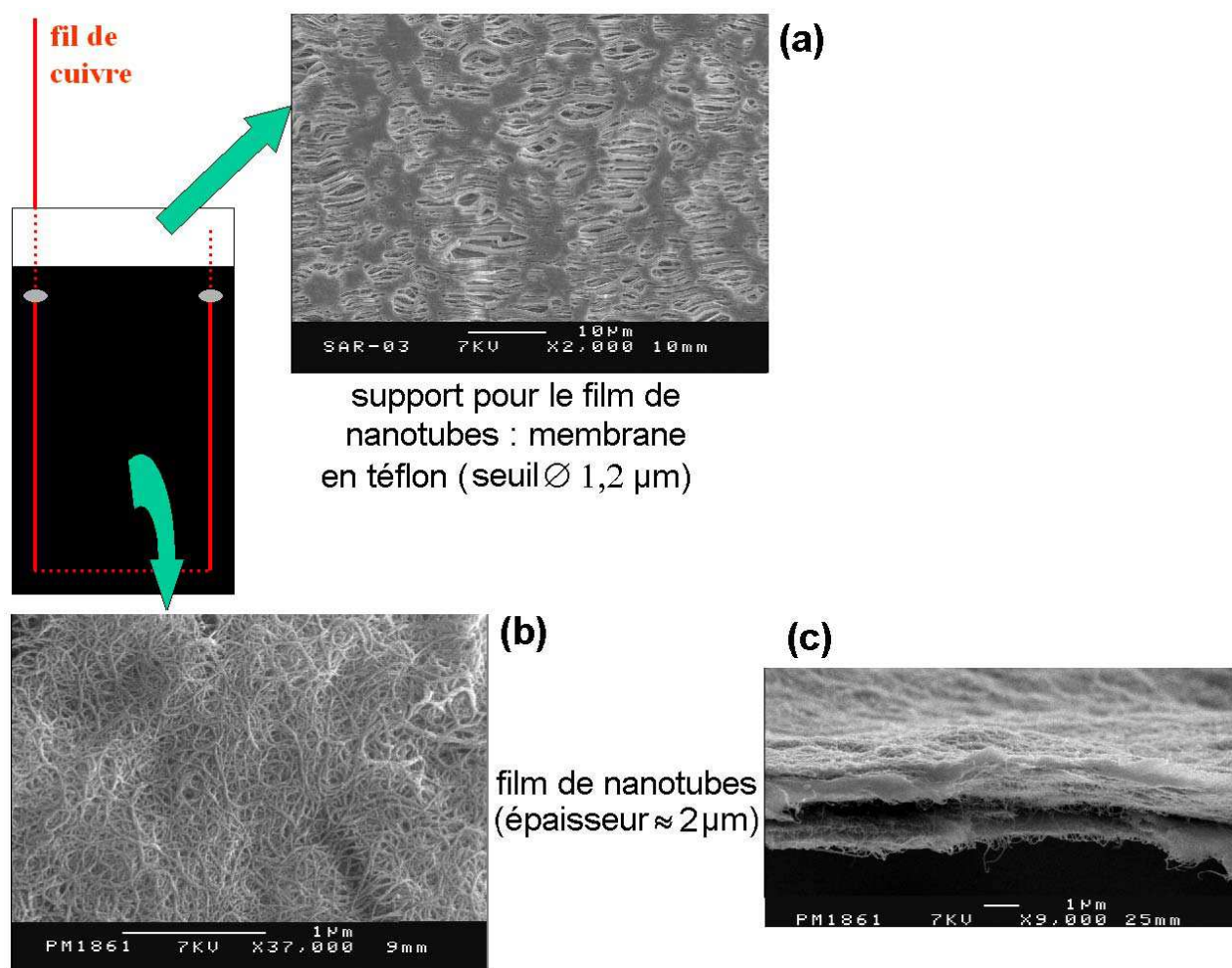


Figure 17. Schéma de l'électrode employée. La Figure (a) représente l'image MEB du support en téflon, la (b) celle du film de nanotubes déposé sur ce support, la (c) enfin est l'image de ce même film vu sur la tranche (épaisseur \approx 2 μ m).

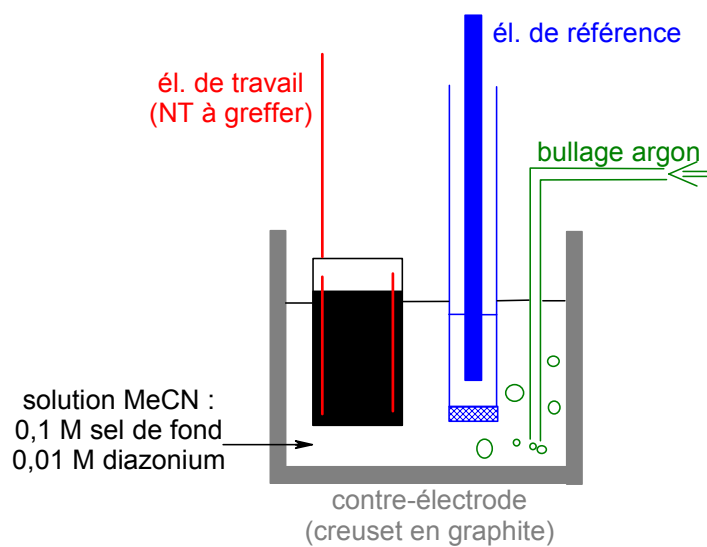


Figure 18. Schéma de la cellule statique avec film de SWNTs supporté.

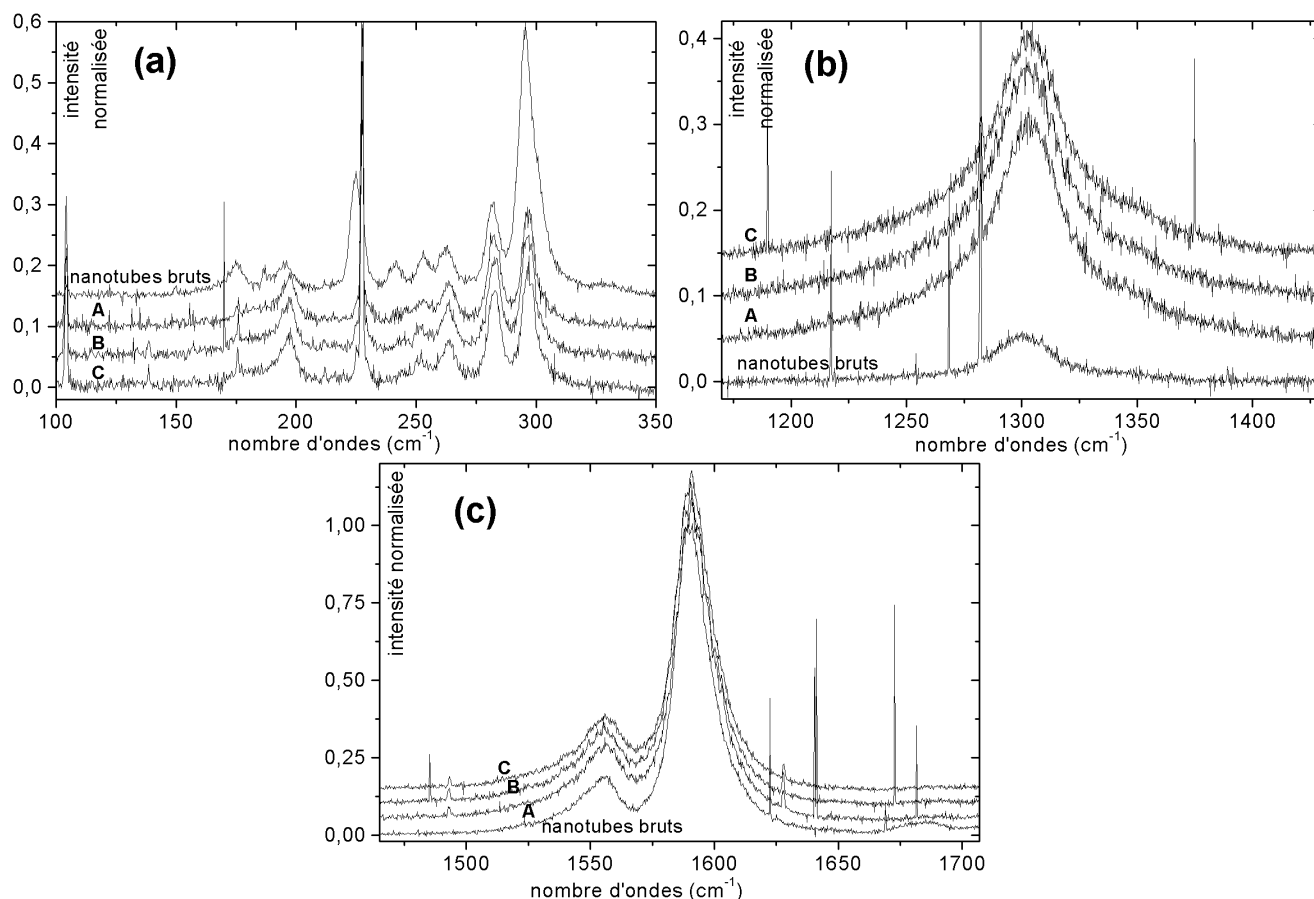


Figure 19. Mesures de diffusion Raman à 676 nm en plusieurs points d'un film ($\approx 2 \mu\text{m}$) de SWNTs sur membrane de téflon, fonctionnalisés par des 4-bromophényles à l'aide du montage de la Figure 18.

2.2 Cinétique de la réaction

Tous nos essais de greffage sur les films de SWNTs supportés ont été effectués sur des durées de 30 minutes, comme dans la publication de Bahr et coll.³⁵ Nous avons réalisé une étude cinétique de la réaction **en suivant l'évolution de l'intensité du courant de réduction au cours du temps**, de manière à déterminer si cette durée de 30 minutes pouvait être raccourcie. On peut considérer que la réduction électrochimique des diazoniums en radicaux aryles est négligeable lorsque l'intensité du courant ne varie plus de manière sensible.

Que ce soit lors du greffage de 4-bromophényles, de 4-carboxyphényles (Figure 20) ou encore de 4-chlorométhylphényles (Figure 21), nous avons observé une stabilisation de l'intensité au bout de 10 minutes environ. Il semble donc qu'une application d'un potentiel de -1 V pendant 10 minutes suffise pour atteindre la stoechiométrie maximale.

En fait, en ce qui concerne le greffage d'une surface carbonée non poreuse (comme une électrode de graphite par exemple), la réaction de réduction électrochimique est immédiate. Cela signifie que la vitesse de la réaction dans notre cas est limitée par la diffusion des réactifs dans le film de nanotubes, qui constitue un matériau poreux.

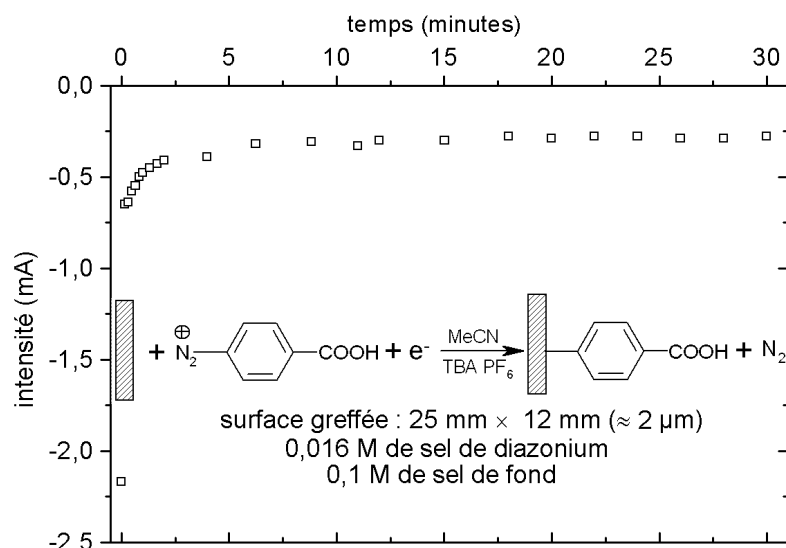


Figure 20. Cinétique de greffage par réduction du tétrafluoroborate de 4-carboxybenzène diazonium : l'intensité du courant de réduction est représentée en fonction du temps.

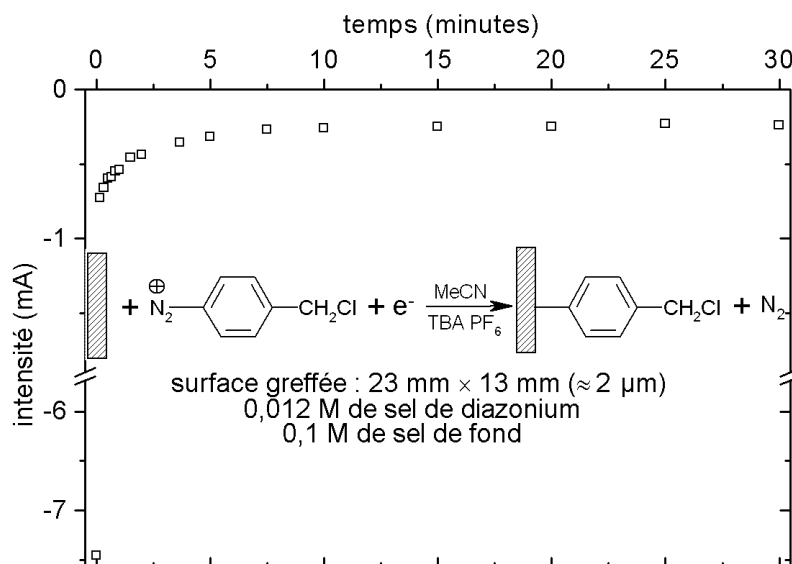


Figure 21. Cinétique de greffage par réduction du tétrafluoroborate de 4-chlorométhylbenzène diazonium : l'intensité du courant de réduction est représentée en fonction du temps.

2.3 Détermination de la stœchiométrie des produits

2.3.1 Diffusion Raman

Quel que soit le type de greffage, nous observons que la formation de liaisons covalentes entre les carbones des SWNTs et les aryles conduit à une diminution des modes radiaux, ainsi qu'à une augmentation de la bande D. Nous avons représenté sur la Figure 22 (diagramme mode radial/bande D), une récapitulation des mesures Raman regroupant les échantillons greffés avec les différents montages (cellule à cathode poreuse, cellules statiques avec buckypaper ou film supporté). **Une telle représentation permet de comparer** (cf. Figure 10d) les greffages de deux zones sondées d'un même échantillon, ou de deux échantillons

différents. Par contre, **elle ne permet pas encore d'obtenir une valeur de la stœchiométrie C_nR** . Pour cela, il faut pouvoir déterminer la relation existant entre la valeur de l'aire de la bande D et la valeur de n (déterminée, par exemple, par analyse thermogravimétrique). Notons enfin que sur la Figure 22, les points correspondants aux différents types de greffage semblent suivre la même courbe.

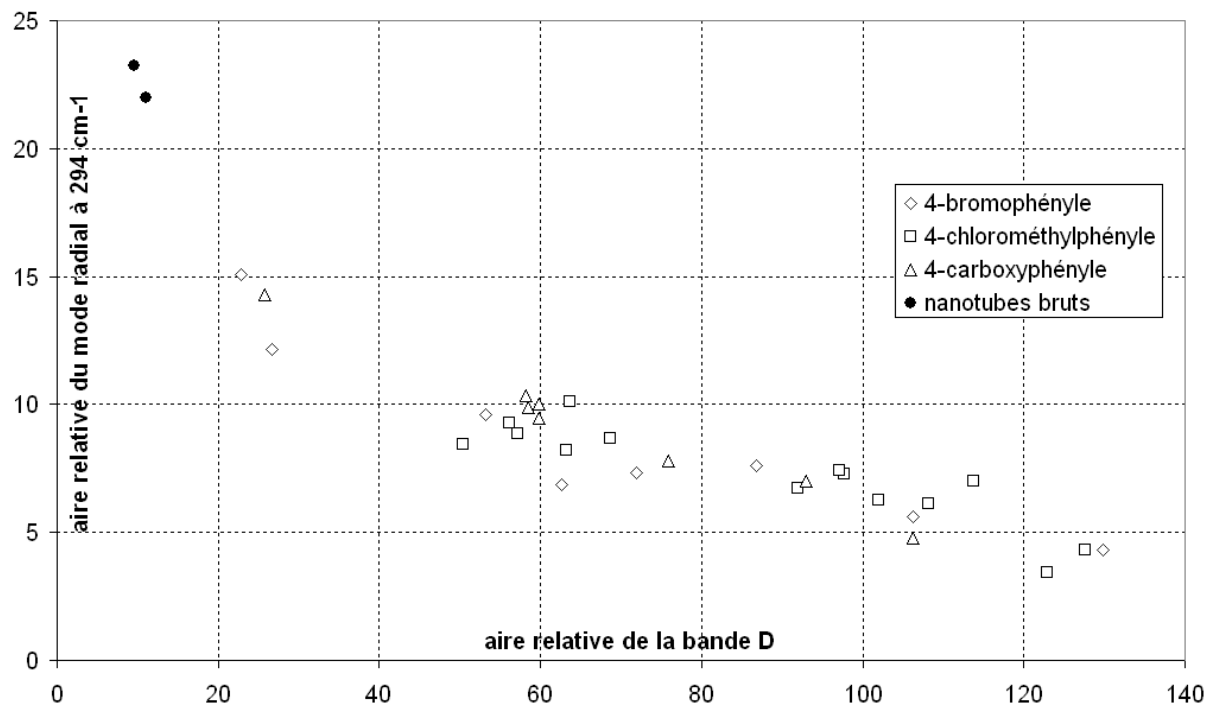


Figure 22. Diagramme mode radial/bande D (diffusion Raman à 676 nm) pour les 4 types de greffages testés. Les aires relatives sont calculées en fixant à 100 l'aire du mode tangentiel à 1592 cm⁻¹.

2.3.2 Spectroscopie de photoélectrons X

La Figure 23 représente le spectre d'un film fonctionnalisé par des 4-bromophényles. L'absence des pics N 1s et B 1s prouve que les pics de brome (Br 3s, 3p et 3d) proviennent bien de groupes aryles greffés, et non pas d'un excédent de réactif adsorbé (tétrafluoroborate de diazonium) qui ne serait pas parti lors des lavages. Dans certains cas, il est arrivé qu'un faible pic de N 1s soit visible, sans pic de B 1s. Il s'agit alors d'acétonitrile adsorbé sur le film malgré le séchage. D'autres **polluants** peuvent venir interférer dans le spectre, comme le chloroforme de lavage (présence d'un faible pic de Cl 2p) ou encore des hydrocarbures issus du système de pompage dans le spectromètre. La présence de pics O 1s sur la Figure 23 a des origines multiples : les particules de catalyseur (Fe) oxydé ; des carbonates et de l'eau provenant de l'air ; des restes de solvants de lavage (éther et acétone). C'est pourquoi, parmi les éléments que nous allons quantifier (C, Br, O, Cl), seule la quantité de Br ne sera pas faussée par des polluants. Pour enlever la contamination de surface, nous avons mené des essais de **décapage** ionique à l'argon, à faibles énergies (entre 0 et 40 eV, à des pressions de 3.10⁻⁸ bars). Il s'est avéré que même de courtes durées de décapage arrachaient significativement les groupes greffés.

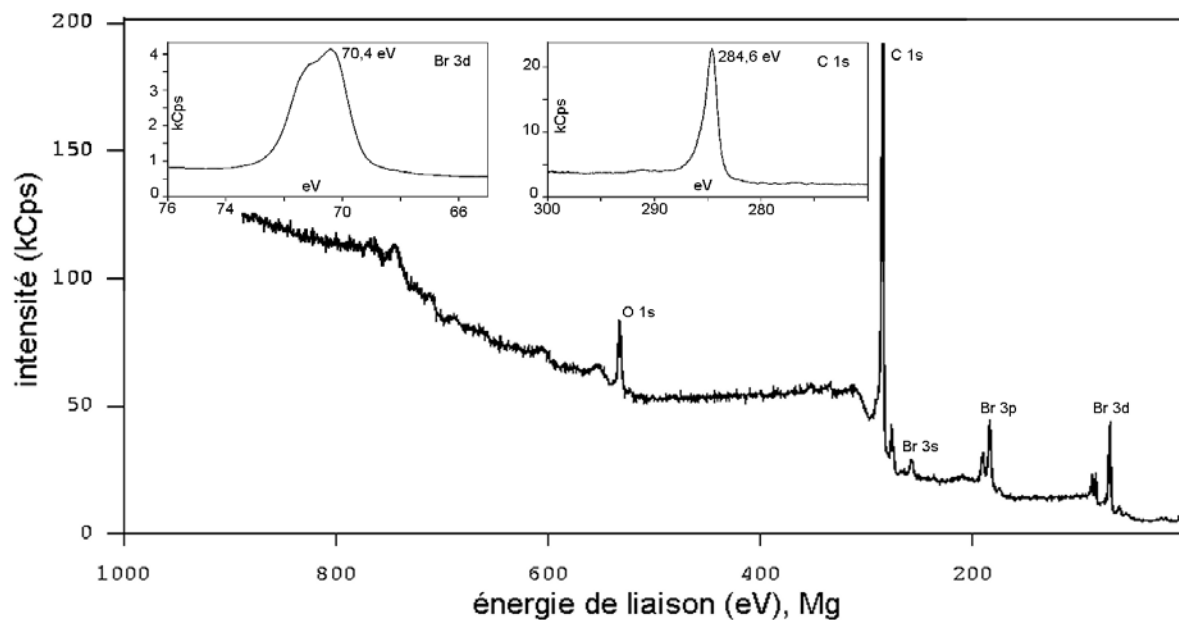


Figure 23. Spectre XPS d'un film de SWNTs sur membrane de téflon, fonctionnalisés par des 4-bromophényles à l'aide du montage de la Figure 18.

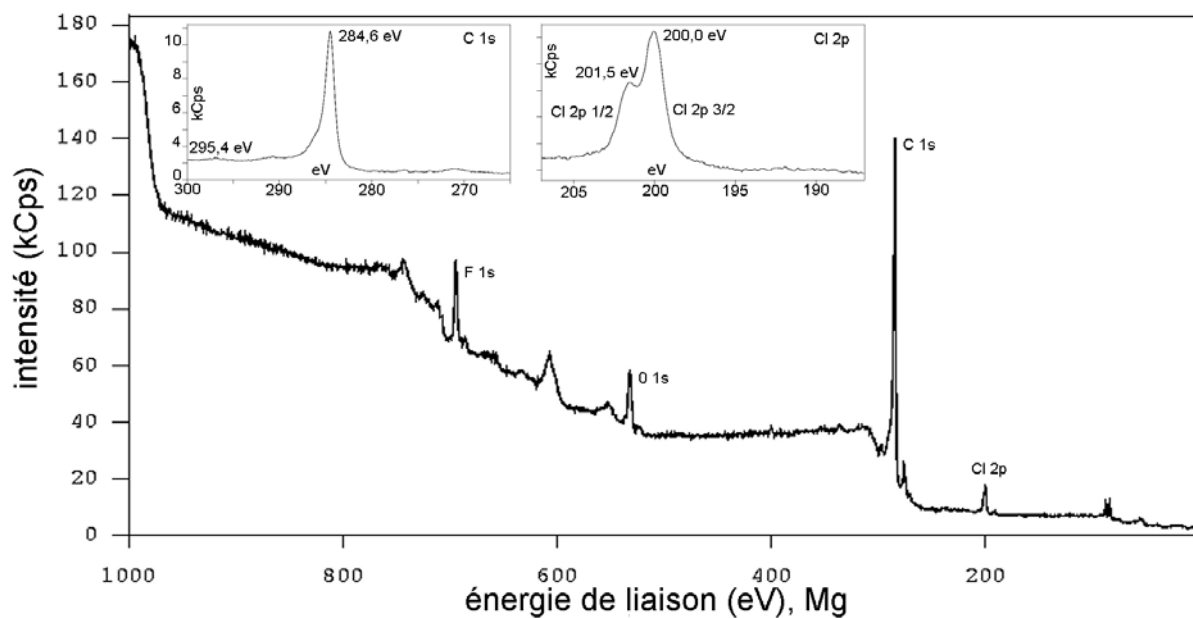


Figure 24. Spectre XPS d'un film de SWNTs sur membrane de téflon, fonctionnalisés par des 4-chlorométhylphényles à l'aide du montage de la Figure 18. Le pic très faible à 295,4 eV, dans l'encadré C 1s, correspond aux carbones du téflon de la membrane.

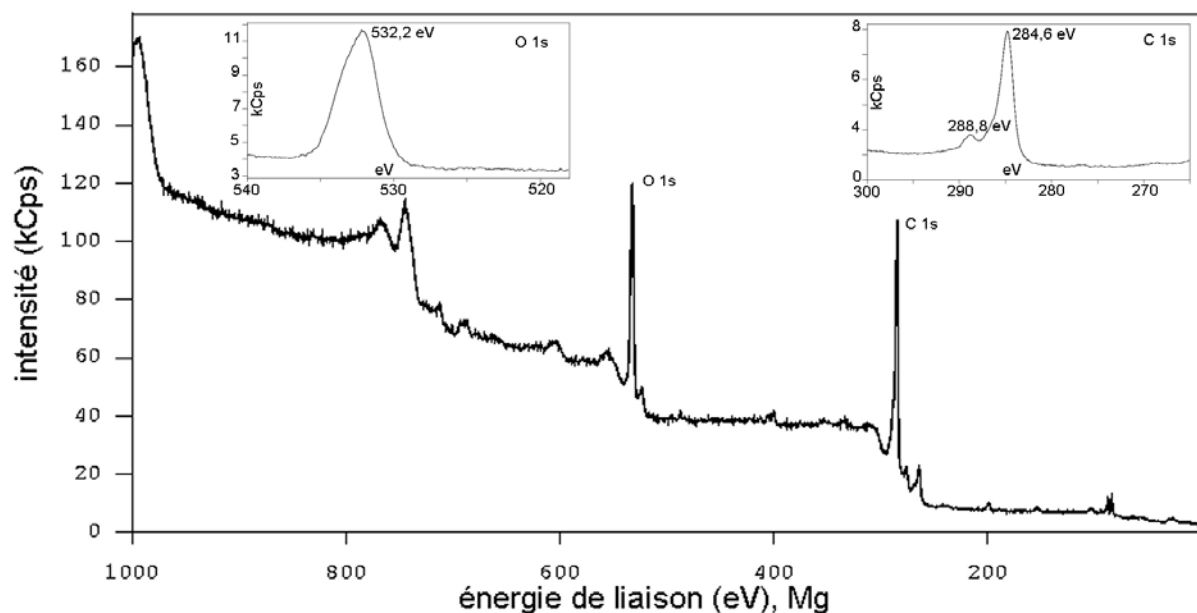


Figure 25. Spectre XPS d'un film de SWNTs sur membrane de téflon, fonctionnalisés par des 4-carboxyphényles à l'aide du montage de la Figure 18. L'épaule à 288,8 eV, dans l'encadré C 1s, correspond au carbone du COOH.

Sur la Figure 23 sont insérés deux encadrés, représentant les spectres des pics C 1s et Br 3d qui ont servi à la détermination de la stœchiométrie C_nR . Les pourcentages molaires obtenus d'après les rapports des intensités de ces deux pics (cf. Annexe C) sont les suivants :

$$\% \text{ C } 1s = 92,0 \text{ et } \% \text{ Br } 3d = 8,0$$

Sur ces 92 carbones, 1 % environ (soit 0,9) proviennent du carbone amorphe et 8×6 proviennent des aryles greffés. Le nombre de carbones constitutifs des parois des SWNTs est donc : $92 - 0,9 - 48 = 43,1$. Comme chaque groupe R greffé apporte un Br, le nombre n est donc :

$$n = \frac{\text{nombre de carbones de SWNTs}}{\text{nombre de groupes R greffés}} = \frac{43,1}{8,0} = 5,4$$

La stœchiométrie, déterminée par XPS, est alors $C_{5,4}R$. Soulignons qu'en l'absence d'échantillon de calibration, la valeur de n dépend des facteurs de sensibilité choisis pour C 1s et Br 3d. C'est pourquoi il est probable que les valeurs réelles de % C 1s et de % Br 3d soient différentes de quelques % à ~30 %.

La Figure 24 représente le spectre d'un film greffé par des 4-chlorométhylphényles (stœchiométrie $C_{45}R$, déterminée à l'aide des pics C 1s et Cl 2p). La Figure 25, quant à elle, donne un exemple de détermination de stœchiométrie d'un échantillon fonctionnalisé par des 4-carboxyphényles ($C_{1,7}R$, pics O 1s et C 1s). Les essais de greffage par des phénylsulfonates ont conduit à des quantités de soufre à peine détectables (à peu près $C_{1000}R$). Ces mauvais résultats semblent dus à la faible solubilité du 4-benzènediazosulfonate dans l'acétonitrile.

Nous avons relevé à plusieurs reprises, en ce qui concerne les fonctionnalisations par les 4-bromophényles et les 4-carboxyphényles **des valeurs de n difficilement concevables** : aux alentours de 5, voire en dessous de 2, ce qui est impossible, pour deux raisons :

- les travaux sur la fluoration des SWNTs ont montré que la limite inférieure atteignable est $n=2$; en dessous de cette valeur **la structure tubulaire est altérée** ;

- **l'encombrement stérique** des groupes greffés conduit même à envisager une limite pour n au-delà de 2 (plutôt une dizaine).

C'est pourquoi la présence de polluants, ou encore les valeurs des facteurs de sensibilité, ne peuvent à elles seules expliquer la forte différence entre une mesure de n aux alentours de 1, et la limite attendue (au-delà de 10). Pour tenter de comprendre l'origine de cette différence, nous avons confronté les données XPS et Raman d'un même échantillon.

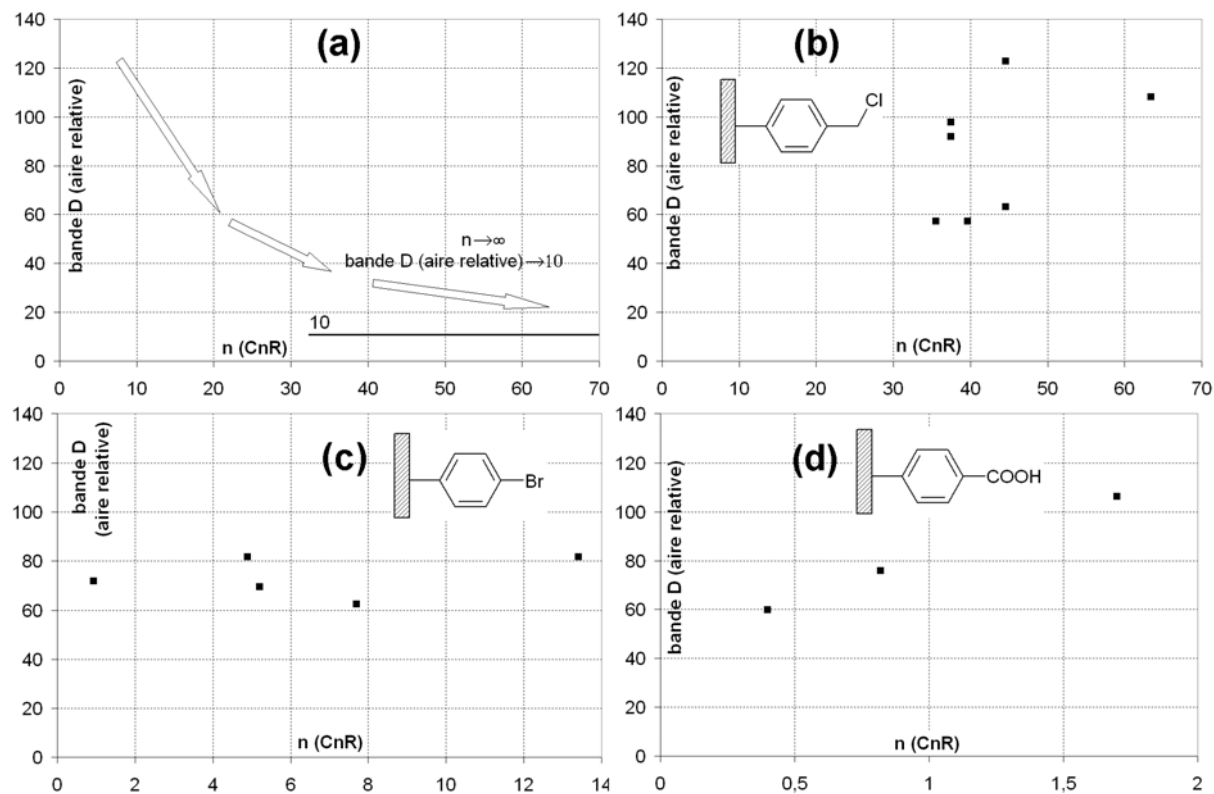


Figure 26. Diagrammes comportant en x la stœchiométrie déterminée par XPS, et en y l'aire relative de la bande D. Tous les essais de fonctionnalisation (un point par film) sont réalisés avec le montage de la Figure 18, après 30 minutes de greffage électrochimique.

La Figure 26 représente les diagrammes bande D/stœchiométrie n pour les différents greffages testés. On s'attend à une diminution de l'aire de la bande D lorsque n augmente (Figure 26a), la limite étant la valeur de l'aire pour les nanotubes bruts ($n \rightarrow \infty$). Les diagrammes obtenus ne suivent pas du tout cette tendance. Prenons l'exemple de la fonctionnalisation par les 4-bromophényles (Figure 26c) : **pour des aires de bande D quasi-identiques** (autour de 70), **on observe des n très différents** (entre 0,9 et 13). L'aire relative de la bande D étant caractéristique du nombre de liaisons covalentes formées avec les parois des SWNTs, il nous faut donc conclure que des polymérisations des groupes aryles se sont produites. Un tel phénomène de **réaction des radicaux formés avec des groupes aryles déjà greffés** a été décrit par Kariuki et coll.⁴¹ dans le cas d'une surface de graphite HOPG (cf. Figure 27a). En ce qui nous concerne, ce processus explique les diagrammes de la Figure 26 : pour un même nombre de « points d'ancrage » sur les parois des nanotubes, des chaînes de longueurs différentes ont pu croître (Figure 27b et Figure 27c).

Ce phénomène de polymérisation a été envisagé dans la publication de Bahr et coll.,³⁵ mais a été rejeté pour des raisons d'encombrements stériques. Cet argument peut se comprendre pour des aryles volumineux, comme le 4-tétradécylphényle ou le 4-tertbutylphényle (Figure 4b),

mais n'est pas vraiment justifié pour des espèces comme le 4-bromophényle ou le 4-carboxyphényle.

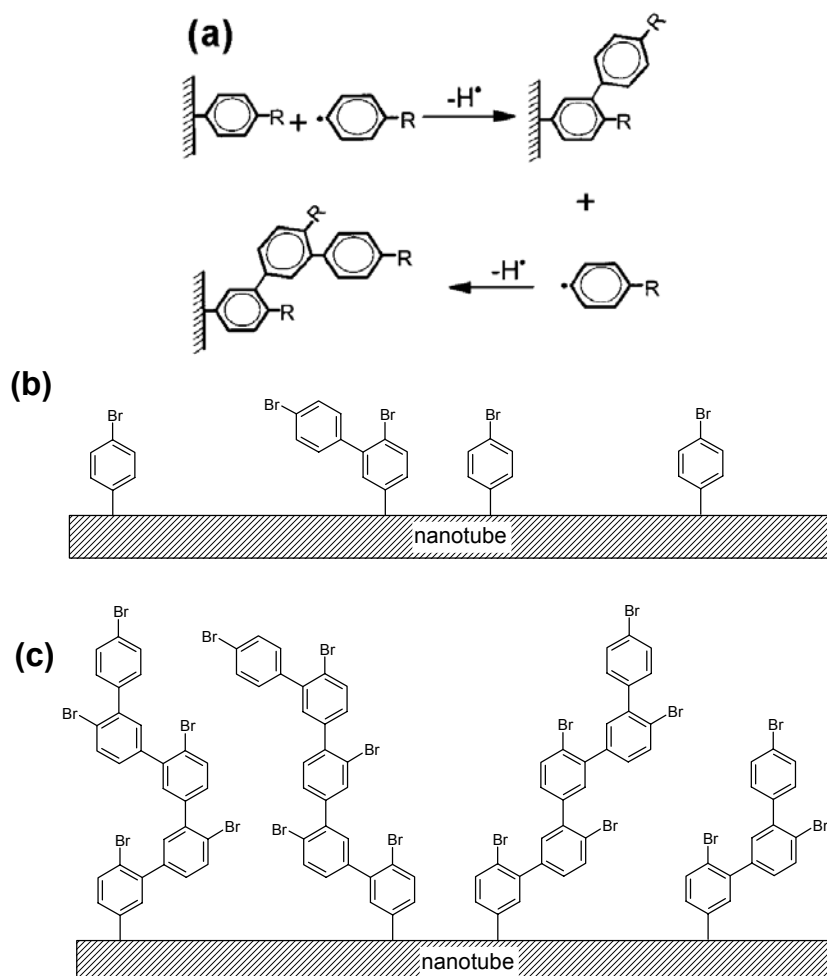


Figure 27. (a) Processus de greffage de radicaux aryles en solution sur des groupes aryles liés à une surface de graphite.⁴¹ Les atomes d'hydrogène produits par ce mécanisme peuvent réagir avec le solvant, d'autres radicaux aryles, ou avec d'autres atomes d'hydrogène. (b) et (c) Schémas montrant deux échantillons qui présenteront des bandes D de même intensité (même nombre de liaisons covalentes sur les parois des SWNTs), mais des quantités de Br différentes au niveau des spectres XPS.

2.4 Etude de la réactivité des nanotubes

2.4.1 Paramètres influant sur la réactivité

La densité de charge au niveau d'un pentagone est 3 à 4 fois plus élevée que celle d'un hexagone, dans le feuillet graphène d'un SWNT.⁴² C'est pourquoi ces pentagones peuvent jouer le rôle de sites électrophiles. Rappelons que dans un nanotube monocouche on pourra rencontrer de tels sites tant au niveau des extrémités (un pentagone donne une courbure positive, cf. Chapitre 1), que des paires heptagone-pentagone (défauts de la paroi ne modifiant pas le rayon de courbure). Comme pour un plan de graphite HOPG,⁴¹ **plus un SWNT comportera de défauts, plus il sera réactif**. La tension de cycle étant plus élevée au niveau des heptagones et des pentagones, il est vraisemblable que les réactions chimiques démarrent

au niveau de ces défauts. Une fois initiée sur les parois des SWNTs, la réaction chimique est rendue plus aisée pour les doubles liaisons adjacentes, car elles deviennent plus localisées.

Le deuxième paramètre influant sur la réactivité d'un nanotube est son diamètre. La courbure du feuillet graphitique dans les nanotubes, et plus généralement les fullerènes, induit une **modification de la géométrie trigonale adoptée par un carbone sp^2** (Figure 28). L'angle $\theta_{\sigma\pi}$ entre une orbitale σ et l'orbitale π n'est plus de 90° , comme dans le graphite, mais un peu plus élevé.⁴³ La différence par rapport à l'angle droit est appelée angle de pyramidalisation θ_P . Les carbones seront d'autant plus réactifs que θ_P est élevé, c'est-à-dire que la courbure est importante. C'est ainsi qu'on s'attend à ce que les nanotubes de plus faible diamètres soient les plus réactifs. De même, un SWNT est a priori plus réactif qu'un plan de graphite, mais moins qu'un C_{60} .

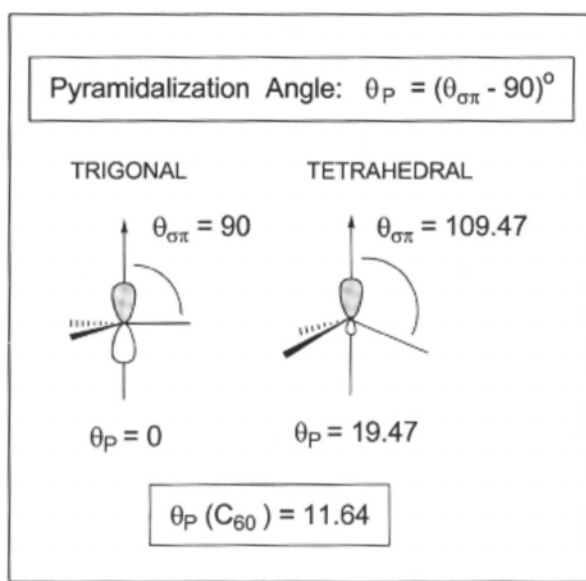


Figure 28. Géométries trigonale (hybridation sp^2) et tétraédrique (sp^3) du carbone. L'angle de pyramidalisation $\theta_{\sigma\pi}$ permet de quantifier la déformation de la géométrie trigonale.

Le troisième et dernier paramètre dont il faut tenir compte est **l'agrégation des nanotubes en fagots**. Dans un fagot, les tubes en périphérie sont plus accessibles aux molécules de réactif (comme lors d'une oxydation par exemple^{44,45}). Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, ce phénomène est d'autant plus important que les SWNTs étudiés sont homogènes en diamètre et forment des fagots de grande taille (échantillon Tubes@Rice). En ce qui concerne l'échantillon HipCo, la distribution de diamètres est très large. On peut donc s'attendre à ce que les différences de réactivités entre tubes proviennent principalement de la diversité des diamètres.

2.4.2 Etude par diffusion Raman

Sur la Figure 10a sont représentés les modes radiaux (ou BRM) des nanotubes, avant et après greffage. On y a relevé 8 pics : le pic 1 correspond aux tubes de plus grand diamètre, le 8 aux tubes de plus faible diamètre. En premier lieu, on peut remarquer que le BRM 8 a fortement diminué, alors que le BRM 7 est presque inchangé. Comme le BRM 8 correspond à des tubes de plus faible diamètre, l'évolution attendue est effectivement observée. Par contre, si l'on

compare par exemple les BRM 1 et 7, c'est le mode radial correspondant au plus fort diamètre qui diminue le plus. C'est cette dernière observation qui est la plus surprenante.

Examinons plus attentivement les évolutions des aires relatives des trois modes radiaux 6, 7 et 8 lorsque la quantité de groupes greffés sur les parois augmente. Du fait du phénomène de polymérisation des groupes aryles, nous avons choisi de porter en abscisse l'aire de la bande D, et non pas la stœchiométrie XPS. La Figure 29a représente le diagramme mode radial/bande D pour tous les essais de greffage par réduction du tétrafluoroborate de 4-carboxybenzène diazonium. Pour mieux comparer les diminutions des trois modes étudiés, l'évolution de chacun d'entre eux est également reportée en pourcentage (Figure 29b, c, d). En considérant que les nanotubes les plus réactifs sont ceux dont le mode radial diminue le plus, le **classement par réactivité décroissante** est le suivant :

$$\text{BRM 8 (8,1 \AA)} > \text{BRM 6 (9,1 \AA)} > \text{BRM 7 (8,5 \AA)}$$

Notons que ce classement reste le même pour les greffages par les 4-chlorométhylphényles (Figure 30) et 4-bromophényles (Figure 31).

Il faut en conclure que **le diamètre n'intervient pas uniquement dans la réactivité. Il faut sans doute faire intervenir la chiralité**, autrement dit le caractère métallique ou semiconducteur. Déjà, lors de notre étude sur la fluoration, nous avons pu remarquer que les métalliques réagissaient plus facilement vis-à-vis de F_2 . Dans le cas présent, il faudrait pouvoir déterminer quelle est la nature de chacun des types de nanotubes correspondant aux BRM 6, 7 et 8.

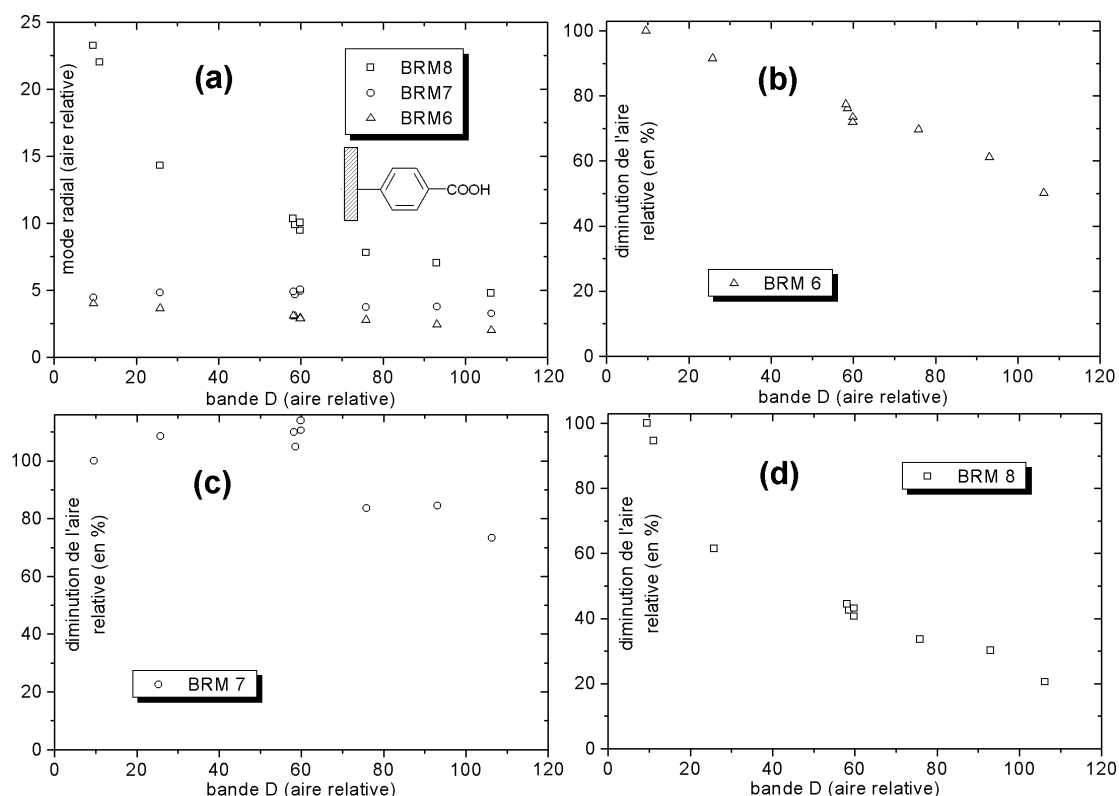


Figure 29. Diffusion Raman à 676 nm des nanotubes fonctionnalisés par des 4-carboxyphényles. (a) Diagrammes mode radial/bande D pour les trois modes radiaux 6 (261 cm^{-1}), 7 (280 cm^{-1}) et 8 (294 cm^{-1}). Les aires relatives sont calculées en fixant à 100 l'aire du mode tangentiel à 1592 cm^{-1} . (b), (c) et (d) Diminutions, en pourcentage, de l'aire relative de chaque mode radial. La valeur initiale de 100 % correspond au spectre des nanotubes bruts.

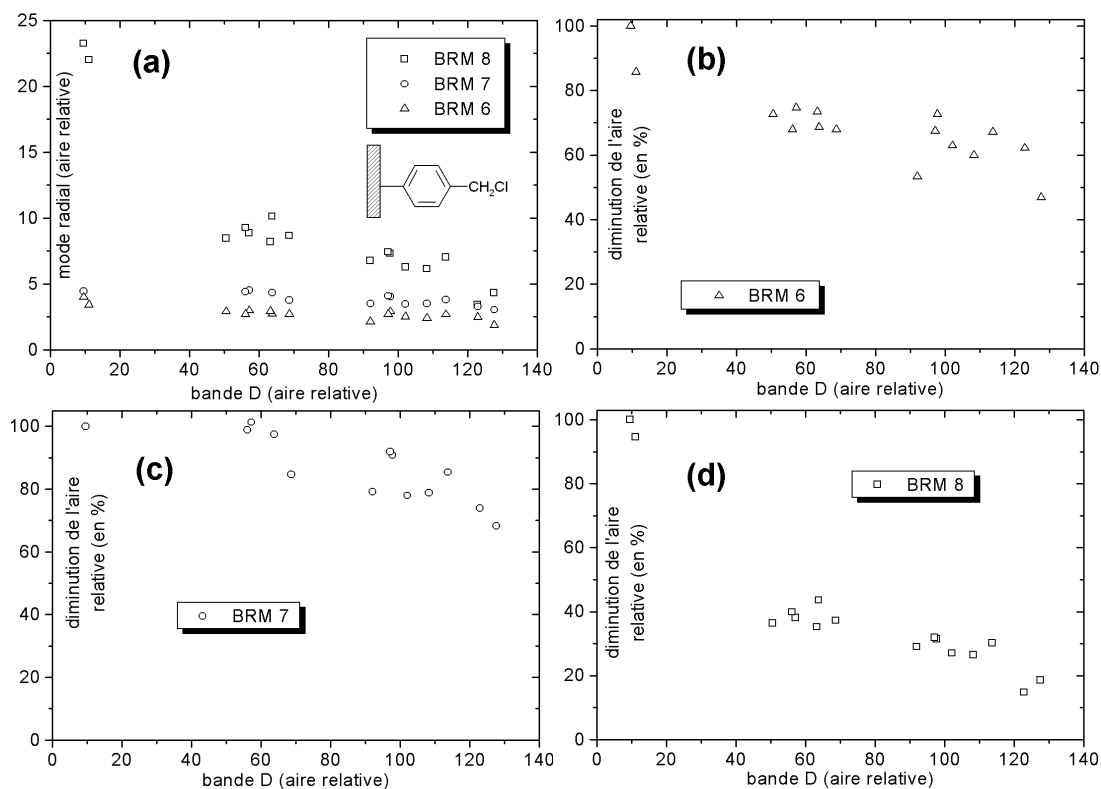


Figure 30. Diffusion Raman à 676 nm des SWNTs fonctionnalisés par des 4-chlorométhylphényles. (a) Diagrammes mode radial/bande D pour les trois modes radiaux 6, 7 et 8. (b), (c) et (d) Diminutions, en pourcentage, de l'aire relative de chaque mode radial. La valeur initiale de 100 % correspond au spectre des nanotubes bruts.

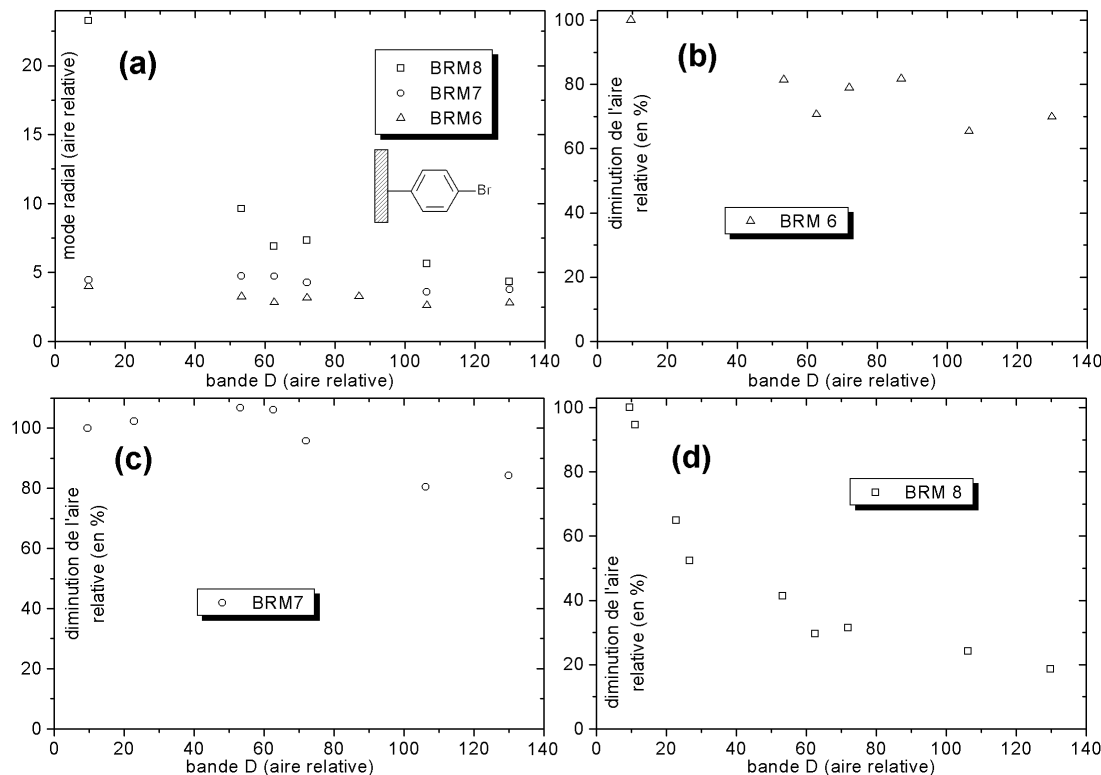


Figure 31. Diffusion Raman à 676 nm des SWNTs fonctionnalisés par des 4-bromophényles. (a) Diagrammes mode radial/bande D pour les trois modes radiaux 6, 7 et 8. (b), (c) et (d) Diminutions, en pourcentage, de l'aire relative de chaque mode radial. La valeur initiale de 100 % correspond au spectre des nanotubes bruts.

3 Conclusions et perspectives

3.1 Le greffage électrochimique

Du fait de la grande variété des sels d'aryldiazonium disponibles, la fonctionnalisation de nanotubes de carbone par réduction électrochimique de diazonium se révèle pleine d'avenir. En outre, la voie électrochimique offre, comme perspective, la possibilité de pouvoir contrôler précisément la stœchiométrie C_nR de greffage, en jouant sur le temps pendant lequel le potentiel est appliqué. Elle semble pour l'instant plutôt réservée à des **applications nécessitant des greffages modestes** ($n \sim 50$ et au-delà), car les stœchiométries déterminées par ATG dans la publication de Bahr et coll.³⁵ sont toutes aux alentours de $C_{30}R$.

Nous avons cherché dans notre étude à déterminer les stœchiométries par spectroscopie de photoélectrons X, l'ATG nécessitant des masses importantes de nanotubes. Tandis que les spectres XPS donnent accès à la quantité de groupes aryles liés, la diffusion Raman caractérise quant à elle le nombre de liaisons covalentes formées sur les parois des SWNTs. C'est en confrontant ces deux types de données que nous avons pu mettre en évidence **un phénomène de polymérisation**. Des études ultérieures devront être menées pour chercher à éviter ce type de réaction parasite : en jouant sur le temps d'application du potentiel, sur l'intensité du courant ou encore en utilisant des aryles plus encombrés.

Il conviendrait également de réaliser des essais de greffage en **provoquant thermiquement, et non plus électrochimiquement, la formation des radicaux aryles**. Une telle méthode ne nous affranchirait pas des problèmes de polymérisation des aryles et d'homogénéité du film greffé. Elle permettrait par contre de travailler sur de plus grandes masses de nanotubes. La première étude sur ce sujet, réalisée par Bahr et Tour,⁴⁶ n'a pas indiqué d'amélioration dans les stœchiométries obtenues par la voie thermique, par rapport à la voie électrochimique.

3.2 La solubilisation

Les études ultérieures devront également déterminer si les nanotubes fonctionnalisés se dispersent sensiblement mieux en milieu liquide, par rapport aux nanotubes initiaux. Pour l'instant, seule la solubilité dans les solvants de lavage (acétonitrile, chloroforme, éther, acétone) a été testée. Parmi les différents greffages testés, seuls les tubes fonctionnalisés par les 4-carboxyphényles se dispersent sensiblement mieux, et dans le chloroforme uniquement. Mais cette amélioration reste modeste. C'est pourquoi il faudra **poursuivre ces études par le greffage de groupes plus encombrés et/ou chargés**.

En ce qui concerne la fonctionnalisation par des groupes ioniques, le greffage de phénylsulfonates reste un échec. C'est pourquoi nous avons commencé à explorer la **synthèse de nanotubes cationiques**, par substitution nucléophile sur des SWNTs préalablement fonctionnalisés par des 4-chlorométhylphényles. La substitution du chlore par une amine tertiaire, $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_2$ en fort excès dans l'acétonitrile à reflux, s'est montrée efficace : des ammoniums quaternaires ont été mis en évidence par XPS (cf. Figure 32). Cependant, il faudra trouver une technique de lavage efficace car l'amine en excès semble assez difficile à enlever.

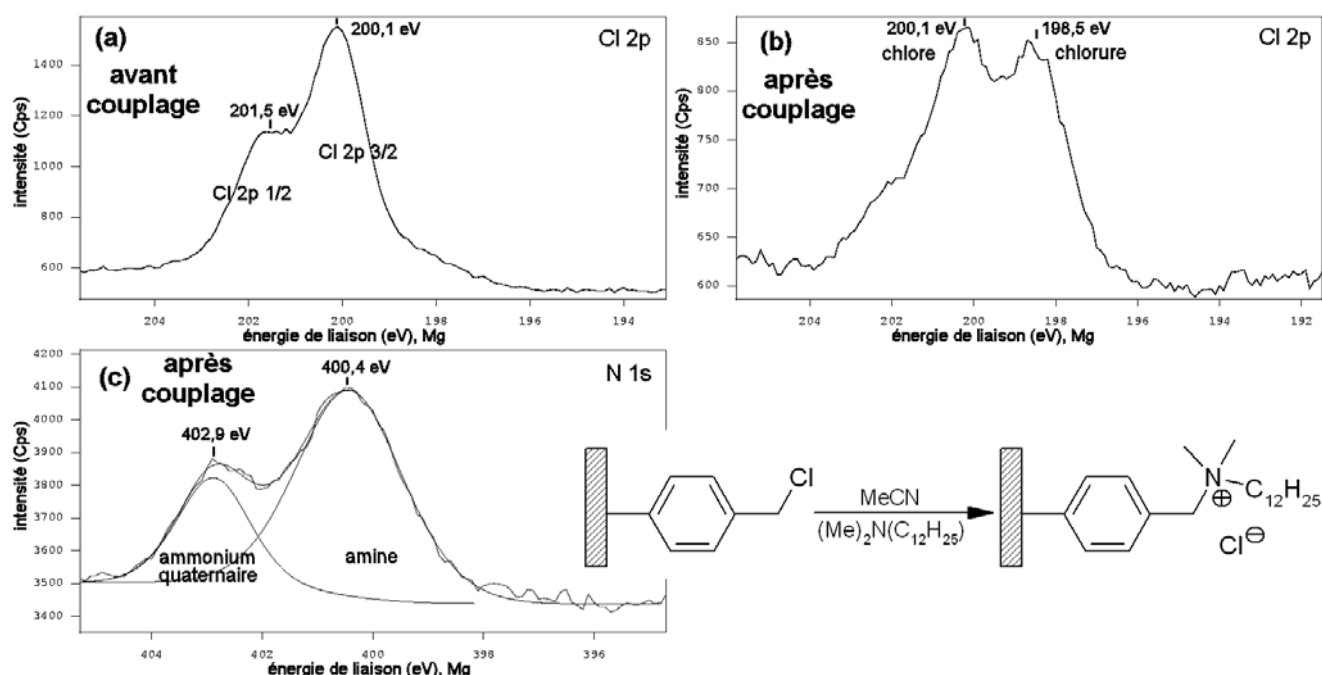


Figure 32. Spectroscopie de photoélectrons X d'un film de SWNTs fonctionnalisés par des 4-chlorométhylphényles, avant et après couplage avec une amine tertiaire (synthèse de tubes cationiques). La formation du produit attendu est mise en évidence par la présence d'un pic d'ammonium (spectre c) et un pic de chlorure (spectre b).

La réaction de **défonctionnalisation par traitement thermique**, selon le mode opératoire de Bahr et coll. (à 500°C sous argon), ³⁵ a également été testée. Nos premiers essais n'ont pour l'instant conduit qu'à une destruction des nanotubes, comme l'a montré la spectroscopie Raman des produits après traitement. Il est à noter que des SWNTs bruts subissant ce même traitement ne sont pas du tout modifiés.

3.3 Le couplage avec d'autres groupes

Après le greffage électrochimique, des réactions de couplage peuvent être envisagées, dans un but autre que celui de la solubilisation. Avec les nanotubes fonctionnalisés par des 4-chlorométhylphényles on peut envisager une sorte de **réaction de réticulation** : un traitement avec une diamine à longue chaîne permet d'établir des ponts covalents entre nanotubes adjacents. Nous avons testé cette réaction sur des films de SWNTs supportés (cf. Figure 33). Nous envisageons de **l'étendre par la suite aux fibres de nanotubes** (procédé Poulin ^{47,48}), de manière à améliorer leurs propriétés mécaniques en empêchant le glissement des nanotubes les uns par rapport aux autres (Figure 34). Dans le cas de ces fibres se pose le problème du polymère adsorbé sur les fagots (du PVA, cf. Figure 35) : il faut pouvoir l'enlever avant d'envisager la réaction de greffage électrochimique (en utilisant la fibre comme électrode de travail). Nous avons réalisé des essais de recuit sous vide secondaire sur une fibre fournie par la société *Nanoledge* (Montpellier). Il s'avère malheureusement qu'une fibre après recuit devient très fragile, ce qui nous posait des problèmes lorsque nous voulions réaliser l'électrode de travail. En conséquence, le greffage électrochimique de telles fibres n'a pas encore pu être testé.

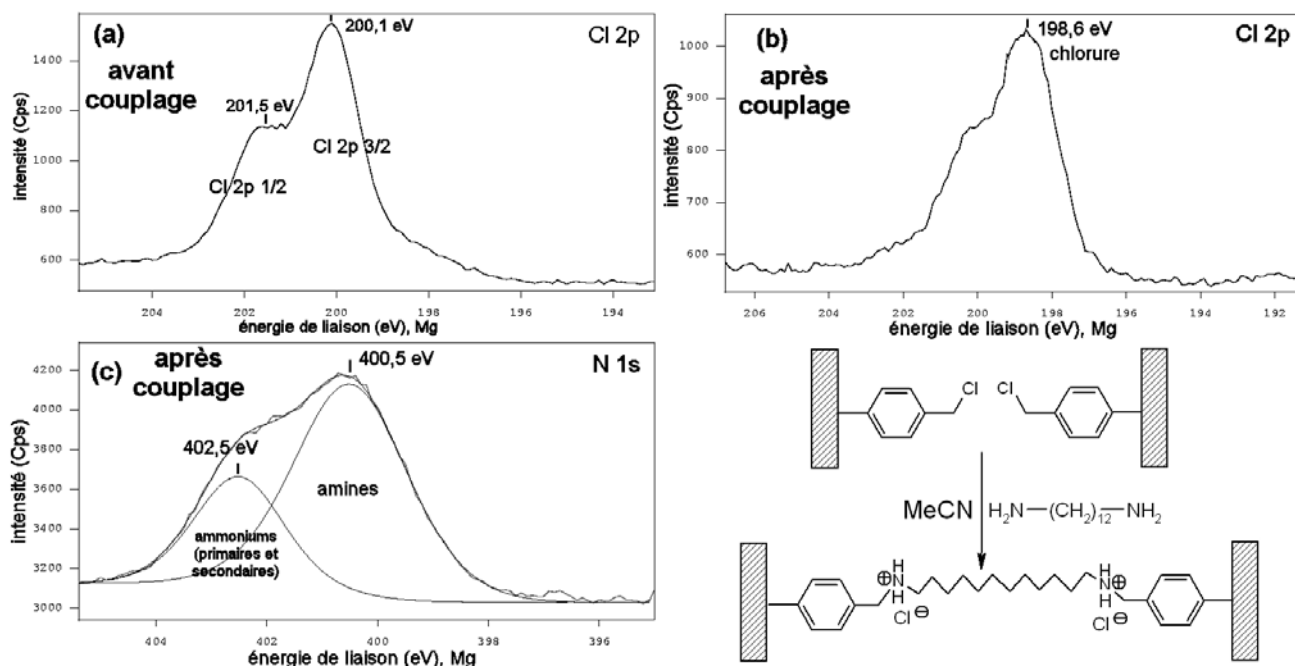


Figure 33. Spectroscopie XPS d'un film de SWNTs fonctionnalisés par des 4-chlorométhylphényles, avant et après couplage avec une diamine (réaction de réticulation). La réaction est mise en évidence par la présence de pics d'ammoniums primaires et secondaires (spectre c) et par le pic de chlorure (spectre b). Du fait de l'absence de chlores non chargés, on peut penser que tous les chlores ont été substitués.

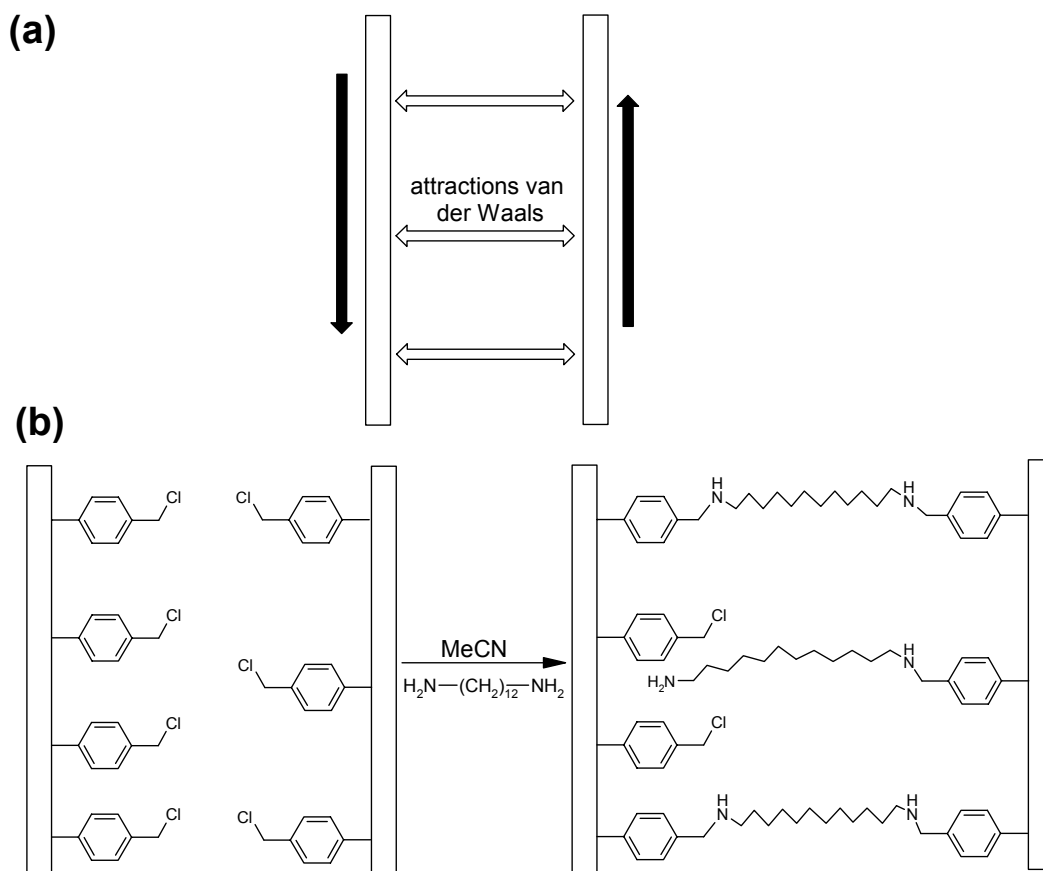


Figure 34. (a) Deux nanotubes adjacents peuvent glisser l'un par rapport à l'autre lorsqu'une traction est exercée sur une fibre de SWNTs. En effet, seules des interactions faibles les lie. (b) Le greffage électrochimique des nanotubes d'une fibre pourrait permettre leur fonctionnalisation par des 4-chlorométhylphényles. Puis, un traitement par une diamine permettrait la formation de ponts covalents entre nanotubes adjacents (réticulation), ponts qui entraveraient le glissement.

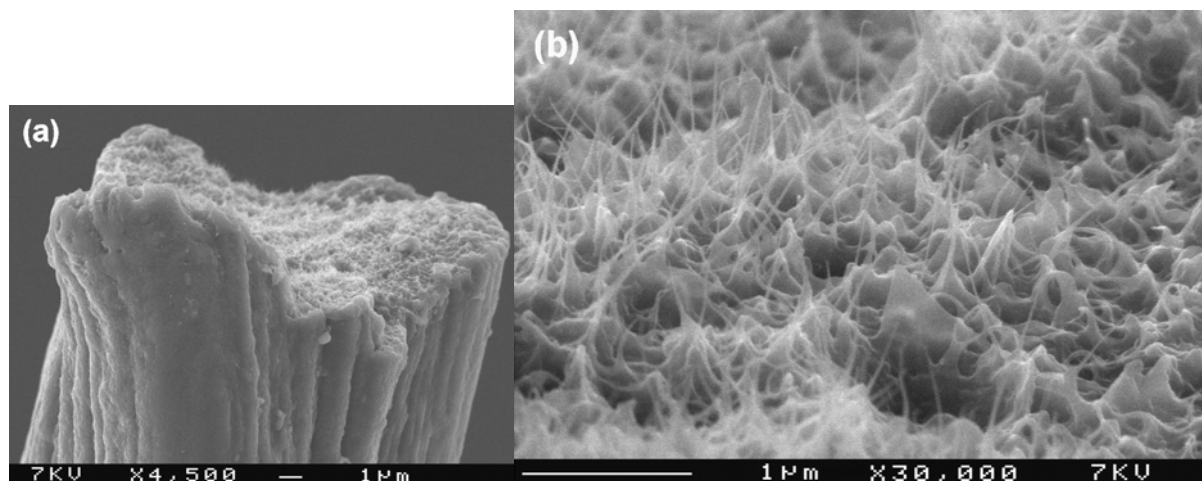


Figure 35. Images MEB d'une fibre de nanotubes (*Nanoledge*) avant recuit. (a) Vue à 4,5 k au niveau de la section d'une coupe au scalpel. (b) Vue à 30 k de cette même section : on aperçoit les fagots de nanotubes émerger de la matrice de PVA.

En ce qui concerne enfin les nanotubes fonctionnalisés par des 4-carboxyphényles, aucun couplage n'a encore été essayé. Du fait de la possibilité de former des **liaisons amides ou esters**, une multitude de couplages peuvent être envisagés. Par exemple, par analogie avec les travaux de Bourdillon et coll. sur des électrodes de carbone vitreux,²¹ une liaison amide pourrait être formée avec une enzyme, en activant la réaction avec un carbodiimide.

Références bibliographiques

- [1] A. D. Jannakoudakis, P. D. Jannakoudakis, E. Theodoridou, J. O. Besenhard, *J. Appl. Electrochem.*, **1990**, 20, 619.
- [2] P. N. Anantharaman, *Surf. Coatings Techn.*, **1986**, 28, 161.
- [3] J. L. Kepley, A. J. Bard, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 1459.
- [4] M. L. Bowers, B. A. Yenser, *Anal. Chim. Acta*, **1991**, 243, 43.
- [5] E. Fitzer, R. Weiss, *Carbon*, **1987**, 25, 456.
- [6] R. B. Mathur, J. Mittal, O. P. Bahl, N. K. Sandle, *Carbon*, **1994**, 32, 71.
- [7] J. F. Evans, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 358.
- [8] A. W. C. Lin, P. Yeh, A. M. Yacynych, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 84, 411.
- [9] B. Barbier, J. Pinson, G. Désarmot, M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 175.
- [10] R. S. Deinhammer, M. Ho, J. W. Andereg, M. D. Porter, *Langmuir*, **1994**, 10, 1306.
- [11] A. J. Downard, A. bin Mohamed, *Electroanalysis*, **1999**, 11, 418.
- [12] H. Maeda, Y. Yamauchi, M. Hosono, T. X. Li, E. Yamaguchi, M. Kasamatsu, H. Ohmori, *Chem. Pharm. Bull.*, **1994**, 42, 187.
- [13] B. Guo, J. Anzai, T. Osa, *Chem. Pharm. Bull.*, **1996**, 44, 860.
- [14] C. P. Andrieux, F. Gonzales, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4292.
- [15] W. B. Novall, D. O. Wipf, W. G. Kuhr, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 2601.
- [16] M. A. Hayes, W. G. Kuhr, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 1720.
- [17] **Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts**, M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5883-5884.
- [18] **Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts**, P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 201-207.

- [19] **Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media**, B. Ortiz, C. Saby, G. Y. Champagne, D. Bélanger, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 455, 75-81.
- [20] **Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : application to carbon fiber composites**, M. Delamar, G. Désarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *Carbon*, **1997**, 35, 801-807.
- [21] **Immobilization of glucose oxidase on a carbon surface derivatized by electrochemical reduction of diazonium salts**, C. Bourdillon, M. Delamar, C. Demaille, R. Hitmi, J. Moiroux, J. Pinson, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 336, 113-123.
- [22] **Reactions of organic monolayers on carbon surfaces observed with unenhanced Raman spectroscopy**, Y.-C. Liu, R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11254-11259.
- [23] J. K. Kariuki, Mc Dermott, T. Mark, *Langmuir*, **1999**, 15, 6534.
- [24] S. Antoniadou, A. D. Jannakoudakis, P. D. Jannakoudakis, E. Theodoridou, *J. Appl. Electrochem.*, **1992**, 22, 1060.
- [25] **Electrochemically modulated liquid chromatography (EMLC) : a new approach to gradient elution separations**, R. S. Deinhammer, E.-Y. Ting, M. D. Porter, **1993**, 362, 295-299.
- [26] J. A. Belmont, R. M. Amici, P. Galloway, *Patent PCT Int. Appl. WO 96 18688 A1*, Cabot Corp.
- [27] D. M. Smith, A. Maskara, U. Boes, *J. Non-Crystal. Solids*, **1998**, 225, 254.
- [28] J. B. Donnet, D. W. Wang, A. Vidal, M. J. Wang, *Carbon*, **1994**, 32, 199.
- [29] C. Jones, E. Samman, *Carbon*, **1990**, 28, 515.
- [30] **Covalent modification of carbon electrodes for voltammetric differentiation of dopamine and ascorbic acid**, A. J. Downard, A. D. Roddick, A. M. Bond, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 317, 303-310.
- [31] **Aminopyridyl cation radical method for bridging between metal complex and glassy carbon: cobalt (II) tetraphenylporphyrin bonded on glassy carbon for enhancement of CO₂ electroreduction**, H. Tanaka, A. Aramata, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, 437, 29.
- [32] **Electrochemical attachment of organic groups to carbon felt surfaces**, E. Coulon, J. Pinson, J.-D. Bourzat, A. Commerçon, J.-P. Publicani, *Langmuir*, **2001**, 17, 7102.
- [33] **Nouveaux matériaux carbonés comme support de chimie combinatoire**, Estelle Coulon, *thèse de doctorat de l'Université Paris 7*, 14 septembre **2000**.
- [34] J. Pinson, R. Hitmi, J. M. Savéant, *European Patent*, B 569503.
- [35] **Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : a bucky paper electrode**, J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6536-6542.
- [36] **Electrochemical modification of individual nano-objects**, M. Knez, M. Sumser, A. Bittner, C. Wege, H. Jeske, S. Kooi, M. Burghard, K. Kern, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, à paraître.
- [37] **Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents ?**, J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *Chem. Commun.*, **2001**, 193-194.
- [38] **Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide**, P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 91-97.

- [39] S. Bando, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *80*, 3779-3782.
- [40] **Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes**, L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze, J.-L. Sauvajol, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *316*, 186-190.
- [41] **Nucleation and growth of functionalized aryl films on graphite electrodes**, J. K. Kariuki, M. T. McDermott, *Langmuir*, **1999**, *15*, 6534-6540.
- [42] **Nanotubes from carbon**, P. M. Ajayan, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1787-1799.
- [43] **Chemical attachment of organic functional groups to single-walled carbon nanotube material**, Y. Chen, R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley, R. E. Smalley, *J. Mater. Res.*, **1998**, *13*, 2423-2431.
- [44] **Purification of single-shell nanotubes**, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, M. M. J. Treacy, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 611.
- [45] **A spectroscopic study of the fluorination and defluorination reactions on single-walled carbon nanotubes**, P. R. Marcoux, J. Schreiber, P. Batail, S. Lefrant, J. Renouard, G. Jacob, D. Albertini, J.-Y. Mevellec, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 2278-2285.
- [46] **Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds**, J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3823-3824.
- [47] **Procédé d'obtention de fibres et de rubans macroscopiques à partir de particules colloïdales, et notamment de nanotubes de carbone**, Poulin Philippe, Vigolo Brigitte, Pénicaud Alain, Coulon Claude, brevet CNRS, n° de dépôt FR0002272, **23 février 2000**.
- [48] **Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes**, B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science*, **2000**, *290*, 1331-1334.

Conclusion générale

Après quelques rappels sur les caractéristiques structurales des nanotubes de carbone monocouches, un exposé des travaux portant sur les propriétés de forme des SWNTs (Chapitre 1) nous a permis d'introduire notre principal objectif : leur **emploi comme agent structurant**. Il a été choisi de structurer des oxydes mésoporeux autour de nanotubes, de manière à synthétiser des composites MCM-41/SWNTs (Chapitre 2) où chaque mésopore comporterait un SWNT. Les premiers essais visant à réaliser un tel composite ont montré que **la principale difficulté réside dans l'instabilité des dispersions** colloïdales de nanotubes. La cinétique d'agrégation des nanotubes en fagots, et en agrégats de fagots, doit être plus lente que la cinétique de croissance de la matrice inorganique. En vue de satisfaire cette condition, nous nous sommes tournés vers un mode opératoire utilisant des précurseurs inorganiques à condensation rapide, en milieu neutre, et avec un tensioactif ionique.

Ce problème d'agrégation des nanotubes est un obstacle à la préparation de composites ne comportant que des nanotubes isolés, quelle que soit la nature de la matrice (polymère, céramique, etc.). Nous avons donc choisi dans la suite de nos études de **travailler, en amont, sur la solubilité des nanotubes**. De manière à pouvoir former des dispersions plus stables, nous nous sommes intéressés à la modification des propriétés de surface par greffage covalent.

Le premier type de greffage covalent abordé est la fluoration (Chapitre 3). Elle a été choisie car elle fut la première méthode de fonctionnalisation ayant conduit à l'obtention de nanotubes solubles non coupés. Nous avons préparé des échantillons de fluorotubes de différentes stœchiométries, de manière à suivre les évolutions spectroscopiques inhérentes à l'établissement de liaisons covalentes entre les carbones des parois et les fluors. La microscopie à transmission a souligné une **conservation de la structure tubulaire**, malgré le changement d'hybridation d'un carbone sur deux (stœchiométrie C_2F). La capacité à **désagréger les fagots en fluorotubes isolés**, dans l'isopropanol et après sonification basse densité, a été mise en évidence par microscopie à force atomique. La réaction de défluoration, en solution ou sur une surface SERS, a été étudiée par spectroscopie de diffusion Raman. Les évolutions des modes radiaux observées après défluoration ont été expliquées par l'effet fagot. La **méthode de dépôt FSD** (fluoration/solvatation/défluoration) peut être envisagée pour déposer un grand nombre de nanotubes isolés et non fluorés sur une surface.

La volonté de solubiliser les nanotubes dans d'autres solvants que les alcools nous a ensuite conduit à étudier la possibilité de greffer des groupes chargés. Nous avons choisi la réduction électrochimique de sels d'aryldiazonium (Chapitre 4) car elle offre la possibilité de **greffer, en peu d'étapes, des groupes chargés et/ou encombrants**. Nous avons employé comme électrode de travail des films de SWNTs de $\approx 2 \mu m$ d'épaisseur, déposés sur des membranes poreuses en téflon. Les groupes 4-bromophényles, 4-carboxyphényles et 4-chlorométhylphényles ont été greffés. La confrontation des données issues de la diffusion Raman et de la spectroscopie de photoélectrons X a mis en évidence un phénomène de polymérisation des groupes aryles. Des études ultérieures devront être menées pour éviter cette réaction parasite.

Ces expériences de fonctionnalisation ont été réalisées sur un échantillon de nanotubes très hétérogène en diamètre, ce qui a permis de suivre séparément les évolutions des modes radiaux. Il est apparu ainsi que la réactivité des nanotubes monocouches ne dépend pas seulement du diamètre. Enfin, des expériences de substitutions nucléophiles sur les 4-chlorométhylphényles greffés ont été effectuées, de manière à former des tubes cationiques ou à établir des ponts covalents inter-tubes.

Annexe A Synthèse de composites MCM-41/SWNTs : partie expérimentale

| | |
|---|-----|
| 1. Essais préliminaires | 181 |
| 1.1 Voie $S^{+}I^{-}$ en milieu basique | 181 |
| 1.2 Voie $S^{0}I^{0}$ en milieu acide | 182 |
| 1.3 Voie $S^{0}I^{0}$ en milieu neutre | 182 |
| 1.4 Voie $S^{+}I^{-}$ en milieu neutre | 183 |
| 2 Synthèses et traitements des composites MCM-41 / SWNTs | 183 |
| 2.1 PM5 (MCM-41 classique) | 183 |
| 2.2 PM6 (PM5 + USHD) | 184 |
| 2.3 PM7 (PM5 + USHD + SWNTs) | 185 |
| 2.4 PM8 (PM5 + USHD + SWNTs) | 185 |
| 3. Coupure de nanotubes monocouches par voie chimique | 186 |
| 4. Caractérisations | 186 |
| 4.1 Analyses thermogravimétriques | 186 |
| 4.2 Microscopies électroniques | 186 |
| 4.3 Diffraction des rayons X | 187 |
| 4.4 Mesures de porosité | 187 |
| 4.5 Spectroscopie de diffusion Raman | 187 |

En ce qui concerne les ultrasons : en haute densité, ils sont appliqués à l'aide d'un Bioblock 600 W (20 kHz, microsonde effilée, embout ½'') ; en basse densité, ils sont appliqués à l'aide d'un bain Bioblock, 20 kHz. Pour les USHD, la puissance est notée P et la fraction de période pendant laquelle les ultrasons sont appliqués est notée τ (mode alternatif).

1. Essais préliminaires

1.1 Voie $S^{+}I^{-}$ en milieu basique

| nature des réactifs | CTAB | H ₂ O | SiO ₂ | CH ₃ OH | TMAOH | collerette brute |
|--------------------------------------|--------|------------------|------------------|--------------------|------------------------------------|------------------|
| masse molaire (g.mol ⁻¹) | 364,46 | 18,02 | 60,08 | 32,04 | 91,16 | — |
| composition molaire (mmol) | 2,63 | 1 015 | 10 | 140 | 8,24 TMAOH 125 H ₂ O | — |
| masse engagée (g) | 0,96 | 18,3 | 0,60 | 4,5 | 3 | 0,021 |

| | |
|------------------------------------|---|
| procédé de mélange et observations | (1) Mélange de 5,6 g H ₂ O + CH ₃ OH + TMAOH. Agitation. (2) Addition de SiO ₂ au mélange (1), puis agitation 24 h à 60°C. (3) Mélange de CTAB et 12,74 g H ₂ O, dissolution à 40°C, agitation douce. (4) Ajout de la collerette brute à la solution (3). USHD : P=2 τ =50 % 10 min. (5) Mélange de la solution (2) de silicate (pH 12) à la dispersion aqueuse (4) de nanotubes. Bien agiter. (6) Chauffage à 60°C pendant 48 h. (7) Filtration sur papier. Lavages eau puis EtOH. Séchage à l'air, 60°C. |
| rappports molaires | 1 SiO ₂ : 0,246 CTAB : 14,1 CH ₃ OH : 0,824 TMAOH : 114,6 H ₂ O |

1.2 Voie S⁰I⁰ en milieu acide

| | | | | | |
|--------------------------------------|---|---------------------------------|------------------|----------------------|------------------|
| nature des réactifs | TMOS | C ₁₂ EO ₈ | H ₂ O | HCl | collerette brute |
| masse molaire (g.mol ⁻¹) | 152,22 | 538,77 | 18,02 | 36,45 | — |
| composition molaire (mmol) | 2,77 | 0,37 | 11,1 | 2.10 ⁻³ | — |
| masse engagée (mg) | 422 | 200 | 200 | 7,3.10 ⁻² | 0,010 |
| procédé de mélange et observations | (1) Mélange du C ₁₂ EO ₈ , de 200 mg de solution aqueuse de HCl 10 ⁻² M et de la collerette brute. USHD : P=2 τ =50 % 10 min. (2) Ajout du TMOS au mélange (1). Agitation, puis USBD 10 sec. (3) Condensation à température ambiante 24 h. (4) Récupération d'un solide hétérogène : présence de parties transparentes et biréfringentes et d'agrégats noirs de nanotubes. | | | | |
| rappports molaires | 1 Si(OMe) ₄ : 0,13 C ₁₂ EO ₈ : 4 H ₂ O : 7,2.10 ⁻⁴ HCl | | | | |

1.3 Voie S⁰I⁰ en milieu neutre

| | | | | | | | |
|--------------------------------------|--------|---------------------------------|------------------|-----------------------|-------|----------------------|------------------|
| nature des réactifs | TEOS | C ₁₂ EO ₈ | H ₂ O | NaF | EtOH | HCl (0,5 M) | collerette brute |
| masse molaire (g.mol ⁻¹) | 208,33 | 538,8 | 18,02 | 42,0 | 46,0 | 36,5 | — |
| composition molaire (mmol) | 2,5 | 0,313 | 875 | 6,25.10 ⁻² | 21,75 | 2,5.10 ⁻⁴ | — |
| masse engagée (g) | 0,52 | 0,167 | 15,75 | 0,265 | 1 | ~0,2 mL | 0,027 |

| | |
|------------------------------------|--|
| procédé de mélange et observations | (1) Mélange de H ₂ O et de C ₁₂ EO ₈ . Agitation. (2) Addition de la collerette brute au mélange (1), puis USHD : P=2 τ=50 % 5 min. (3) Addition de EtOH + TEOS à la dispersion (2) de SWNTs. Agitation. (4) Ajout de HCl au mélange (3), agitation (pH 6) puis USHD : P=2 τ=50 % 5 min. (5) Ajout de NaF au mélange (4). Agitation 30 min. (6) Chauffage à 60°C pendant 48 h. (7) Filtration sur papier. Lavages eau puis EtOH. Séchage à l'air, 60°C. |
| rapports molaires | 1 Si(OEt) ₄ : 0,125 C ₁₂ EO ₈ : 350 H ₂ O : 0,025 NaF : 8,7 EtOH |

1.4 Voie S⁺I⁻ en milieu neutre

| nature des réactifs | solution de silicate de sodium | H ₂ O | Al ₂ (SO ₄) ₃ | CTAB | collerette brute |
|--------------------------------------|---|------------------|---|--------|------------------|
| masse molaire (g.mol ⁻¹) | Na ₂ O : 61,98 SiO ₂ : 60,08 | 18,02 | 342,15 | 364,46 | — |
| composition molaire (mmol) | 1,41 Na ₂ O 4,03 SiO ₂ 35,3 H ₂ O | 423,6 | 0,26 | 3,56 | — |
| masse engagée (mg) | 890 de solution : 79 Na ₂ O, 250 SiO ₂ , 561 H ₂ O | 7 632 | 90,6 | 1 296 | 38 |
| procédé de mélange et observations | (1) Mélange de l'eau, du CTAB, de la collerette brute, du silicate de sodium et du sulfate d'aluminium. (8) USHD sur le mélange (1), en refroidissant à l'aide d'un bain à 15°C : P=3 τ=100 % 12 min, P=3 τ=40 % 10 min, P=3,5 τ=100 % 13 min (température du mélange : 54°C), P=3 τ=100 % 25 min, 5 min d'agitation sans USHD (température du mélange 64°C). (9) Agitation quelques instants, puis fermeture de la bombe hydrothermale pour un chauffage à 150°C (42 h). (10) Récupération d'une matière grisâtre très visqueuse. (11) Filtration sur papier, lavage à l'eau, puis à l'éthanol. Séchage à l'air. | | | | |
| rapports molaires | 15,5 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 5,4 Na ₂ O : 13,7 CTAB : 1780 H ₂ O | | | | |
| extraction | La poudre est immergée 48 h dans une solution éthanolique de HCl 1 M à reflux (80 mL EtOH + 8,1 g de HCl 36 %w). Puis filtration sur papier et rinçages à l'éthanol. | | | | |
| calcination | Rampe +3°C/min de 25°C à 650°C (sous O ₂), pallier à 650°C pendant 12 h. | | | | |

2 Synthèses et traitements des composites MCM-41 / SWNTs

2.1 PM5 (MCM-41 classique)

| | | | | |
|---------------------|----------------------|------------------|---|------|
| nature des réactifs | solution de silicate | H ₂ O | Al ₂ (SO ₄) ₃ | CTAB |
|---------------------|----------------------|------------------|---|------|

| | | | | |
|--|---|-------|--------|--------|
| | de sodium | | | |
| masse molaire (g.mol ⁻¹) | Na ₂ O : 61,98 SiO ₂ : 60,08 | 18,02 | 342,15 | 364,46 |
| composition molaire (mmol) | 1,27 Na ₂ O 4,16 SiO ₂ 31,3 H ₂ O | 423,1 | 0,27 | 3,58 |
| masse engagée (mg) | 893 de solution, soit : 79 Na ₂ O, 250 SiO ₂ , 564 H ₂ O | 7 623 | 91 | 1 303 |
| procédé de mélange et observations | (1) A la solution de silicate de sodium à 28 %w SiO ₂ (8,9 %w Na ₂ O et 63,1 %w H ₂ O) est ajoutée l'eau. (2) Ajout du sulfate d'aluminium à la solution (1) (il ne se dissout pas à température ambiante). (3) Ajout du CTAB à la solution (2). (4) Chauffage à 60°C avec agitation quelques instants, puis fermeture de la bombe hydrothermale pour un chauffage à 150°C (46 h). (5) Récupération d'une matière blanchâtre très visqueuse et gluante. (6) Filtration sur papier, lavage à l'eau, puis à l'éthanol. Séchage à l'air. | | | |
| rapports molaires | 15,4 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 4,7 Na ₂ O : 13,3 CTAB : 1567 H ₂ O | | | |
| extraction | La poudre est immergée 48 h dans une solution éthanolique de HCl 1 M à reflux (80 mL EtOH + 8,1 g de HCl 36 %w). Puis filtration sur papier et rinçages à l'éthanol. | | | |
| calcination | Rampe +3°C/min de 25°C à 650°C (sous O ₂), pallier à 650°C pendant 12 h. | | | |

2.2 PM6 (PM5 + USHD)

| | | | | |
|--|---|------------------|---|--------|
| nature des réactifs | solution de silicate de sodium | H ₂ O | Al ₂ (SO ₄) ₃ | CTAB |
| masse molaire (g.mol ⁻¹) | Na ₂ O : 61,98 SiO ₂ : 60,08 | 18,02 | 342,15 | 364,46 |
| composition molaire (mmol) | 1,28 Na ₂ O 4,15 SiO ₂ 31,2 H ₂ O | 412 | 0,26 | 3,45 |
| masse engagée (mg) | 890 de solution, soit : 79 Na ₂ O, 250 SiO ₂ , 561 H ₂ O | 7 423 | 90 | 1 258 |
| procédé de mélange et observations | (1) Mélange de l'eau et du CTAB. (2) USHD sur la solution (1), en refroidissant à l'aide d'un bain à 0°C : P=2 τ=50 % 30 min, puis P=2 τ=100 % 120 min. (3) Ajout du sulfate d'aluminium et de la solution de silicate de sodium à la solution (2) de CTAB sonifiée. (4) Agitation quelques instants à température ambiante, puis fermeture de la bombe hydrothermale pour un chauffage à 150°C (52 h). (5) Filtration sur papier, lavage à l'eau, puis à l'éthanol. Séchage à l'air. | | | |

| | |
|-------------------|---|
| rapports molaires | 15,8 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 4,9 Na ₂ O : 13,1 CTAB : 1685 H ₂ O |
| extraction | La poudre (138 mg) est immergée 43 h dans une solution éthanolique de HCl 1 M à reflux (80 mL EtOH + 8,1 g de HCl 36 %w). Puis filtration sur papier et rinçages à l'éthanol. |
| calcination | Rampe +3°C/min de 25°C à 650°C (sous O ₂), pallier à 650°C pendant 12 h. |

2.3 PM7 (PM5 + USHD + SWNTs)

| nature des réactifs | solution de silicate de sodium | H ₂ O | Al ₂ (SO ₄) ₃ | CTAB | collerette brute |
|--------------------------------------|---|------------------|---|--------|------------------|
| masse molaire (g.mol ⁻¹) | Na ₂ O : 61,98 SiO ₂ : 60,08 | 18,02 | 342,15 | 364,46 | — |
| composition molaire (mmol) | 1,28 Na ₂ O 4,15 SiO ₂ 31,2 H ₂ O | 412 | 0,26 | 3,45 | — |
| masse engagée (mg) | 890 de solution : 79 Na ₂ O, 250 SiO ₂ , 561 H ₂ O | 7 423 | 90 | 1 258 | 80 |
| procédé de mélange et observations | (1) Mélange de l'eau, du CTAB et de la collerette brute. (12) USHD sur la solution (1), en refroidissant à l'aide d'un bain à 0°C : P=2 τ=50 % 30 min, 10 min d'agitation sans USHD, P=2 τ=100 % 30 min, 5 min d'agitation sans USHD, P=2 τ=100 % 30 min, 5 min d'agitation sans USHD, P=2 τ=100 % 30 min, 5 min d'agitation sans USHD (température du mélange à ce stade = 34°C), P=2 τ=100 % 30 min. (13) Ajout du sulfate d'aluminium et de la solution de silicate de sodium au mélange sonifiée (2). (14) Agitation quelques instants à température ambiante, puis fermeture de la bombe hydrothermale pour un chauffage à 150°C (64 h). (15) Filtration sur papier, lavage à l'eau, puis à l'éthanol. Séchage à l'air. | | | | |
| rapports molaires | 16,0 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 4,9 Na ₂ O : 13,3 CTAB : 1585 H ₂ O | | | | |
| extraction | La poudre est immergée 48 h dans une solution éthanolique de HCl 1 M à reflux (80 mL EtOH + 8,1 g de HCl 36 %w). Puis filtration sur papier et rinçages à l'éthanol. | | | | |
| calcination | Rampe +3°C/min de 25°C à 650°C (sous O ₂), pallier à 650°C pendant 12 h. | | | | |

2.4 PM8 (PM5 + USHD + SWNTs)

| nature des réactifs | solution de silicate de sodium | H ₂ O | Al ₂ (SO ₄) ₃ | CTAB | collerette brute |
|--------------------------------------|---|------------------|---|--------|------------------|
| masse molaire (g.mol ⁻¹) | Na ₂ O : 61,98 SiO ₂ : 60,08 | 18,02 | 342,15 | 364,46 | — |
| composition | 0,457 Na ₂ O | 153,3 | 9,64.10 ⁻² | 1,20 | — |

| | | | | | |
|------------------------------------|---|-------|----|-----|-----|
| molaires (mmol) | 1,48 SiO ₂ 11,1 H ₂ O | | | | |
| masse engagée (mg) | 318 de solution : 28 Na ₂ O, 89 SiO ₂ , 201 H ₂ O | 2 762 | 33 | 436 | 154 |
| procédé de mélange et observations | (1) Mélange de l'eau, du CTAB et de la collerette brute. (2) USHD sur la solution (1), en refroidissant à l'aide d'un bain à 0°C : P=1 τ =50 % 30 min, P=1,5 τ =50 % 18 min, P=1 τ =50 % 12 min, P=1,5 τ =50 % 30 min, P=1,5 τ =50 % 9 min, P=1,5 τ =100 % 1 min, P=1 τ =100 % 30 min, P=2 τ =100 % 2 min, P=1 τ =100 % 20 min, P=1 τ =100 % 30 min. (3) Ajout du sulfate d'aluminium et de la solution de silicate de sodium au mélange sonifiée (2). (4) Agitation quelques instants à température ambiante, puis fermeture de la bombe hydrothermale pour un chauffage à 150°C (47 h). (5) Filtration sur papier, lavage à l'eau, puis à l'éthanol. Séchage à l'air. | | | | |
| rapports molaires | 15,3 SiO ₂ : 1 Al ₂ O ₃ : 4,7 Na ₂ O : 12,4 CTAB : 1589 H ₂ O | | | | |
| extraction | La poudre (60 mg) est immergée 48 h dans une solution éthanolique de HCl 1 M à reflux (80 mL EtOH + 8,1 g de HCl 36 %w). Puis filtration sur papier et rinçages à l'éthanol. | | | | |
| calcination | Rampe +3°C/min de 25°C à 650°C (sous O ₂), pallier à 650°C pendant 12 h. | | | | |

3. Coupure de nanotubes monocouches par voie chimique

108 mg de collerette brute (arc électrique, GDPC) sont dispersés dans 100 mL de toluène par sonification haute densité (3 min), puis centrifugés à 4700 trs/min pendant 1 h 30. Le culot est récupéré pour être séché sous vide primaire pendant 16 h. A la suite de ce lavage au toluène, les nanotubes sont mélangés à 430 mL de mélange sulfonitrique (H₂SO₄ à 95 %w et HNO₃ à 70 %w, avec un ratio de 3 : 1, soit 322 mL d'acide sulfurique et 108 mL d'acide nitrique). Le mélange est agité mécaniquement et plongé dans un bain à ultrasons (USBD) dont l'eau est maintenue à température ambiante. Après 32 h dans le milieu sulfonitrique, les SWNTs sont récupérés par centrifugation à 4700 trs/min, puis neutralisés avec une solution saturée de KOH jusque pH~7. Après récupération par centrifugation, les tubes sont lavés à l'eau trois fois. Chaque lavage comporte une étape de dispersion dans l'eau distillée (90 mL), par USBD (5 à 10 min), puis de récupération par centrifugation.

4. Caractérisations

4.1 Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques de TR1 et TR2 sont réalisées sur une masse d'échantillon d'environ 5 mg, sous air, dans un creuset de platine. Les enregistrements ont été effectués sur un thermoanalyseur Setaram TG/DSC111. La température varie de 20°C à 830°C, à une vitesse de 5°C/min.

4.2 Microscopies électroniques

Les images de microscopie électronique à balayage sont réalisées sur un Jeol 6400 (à une tension de 7 kV). Les échantillons observés ne sont pas broyés, ils sont juste déposés sur un scotch conducteur et métallisés. Les images de microscopie électronique sont réalisées sur un Hitachi H9000 NAR (canon à électrons LaB₆, tension d'accélération 300 kV), à des

grandissements allant de 4 k à 300 k. Les échantillons sont préparés en broyant des grains de mésoporeux dans de l'éthanol spectrosol. Une grille de cuivre, avec sa membrane de carbone amorphe trouée, est passée brièvement dans le mélange puis séchée.

4.3 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes sont mesurés sur un diffractomètre Siemens D5000 (raie K_{α} du Cu, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), en géométrie de Debye-Scherrer.

Paramètres pour les enregistrements sur verre dépoli : $2\theta/\theta$ bloqué ; début : $1,000^{\circ}$; fin : $10,000^{\circ}$; pas : $0,030^{\circ}$; temps par pas : 18 s.

Paramètres pour les enregistrements sur silicium monocristallin poli (Goodfellow, face (111)) : 2θ seul ; début : $1,000^{\circ}$; fin : $30,010^{\circ}$; pas : $0,030^{\circ}$; temps par pas : 150 s.

4.4 Mesures de porosité

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 ont été enregistrés sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Les distributions en taille de pores sont calculées par la méthode BJH et les surfaces spécifiques par la méthode BET.

4.5 Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier Bruker RFS 100. La longueur d'onde excitatrice est de 1064 nm et la résolution de $4,0 \text{ cm}^{-1}$.

| échantillon | puissance du laser (mW) | nombre de scans et durée |
|-------------|-------------------------|--------------------------|
| nanotubes | 100 | 80×2 s |
| PM7 brut | 50 | 1000×2 s |
| PM7 extrait | 50 | 1000×2 s |
| PM8 brut | 50 | 1000×2 s |
| PM8 extrait | 50 | 1000×2 s |

Annexe B

Fluoration de nanotubes de carbone monocouches : partie expérimentale

| | |
|---|-----|
| 1. Fluoration des buckypapers | 189 |
| 1.1 Nanotubes employés | 189 |
| 1.2 Recuit et formation du buckypaper | 189 |
| 1.3 Analyses thermogravimétriques | 190 |
| 1.4 Fluoration | 190 |
| 2 Caractérisation des fluorotubes | 190 |
| 2.1 Spectroscopie de photoélectrons X | 190 |
| 2.2 Microscopie électronique à transmission | 190 |
| 2.3 Microscopie à force atomique | 190 |
| 2.4 Spectroscopie de diffusion Raman | 191 |
| 3 Réactions de défluoration | 191 |
| 3.1 Défluoration en solution | 192 |
| 3.2 Défluoration sur une couche SERS | 192 |

1. Fluoration des buckypapers

1.1 Nanotubes employés

Les SWNTs utilisés ont été achetés à Tubes@Rice (Rice University, Houston TX). Leur préparation est basée sur l'ablation laser. La méthode produit une sorte de feutre de nanotubes, contenant 40 à 50 %v de SWNTs, avec pour impuretés du carbone amorphe et des particules de catalyseur (Ni et Co). Ce matériau brut est ensuite traité pendant 12 heures avec HNO_3 2,6 M à reflux. Il est ensuite rincé à l'eau jusque pH 8, centrifugé, extrait au toluène, et finalement filtré. Le matériau final contient plus de 90 %w de nanotubes, avec pour principale impureté les particules de Co et Ni : de 3 à 15 nm de diamètre, elles sont recouvertes de plusieurs feuillets graphitiques. Ce matériau est livré en suspension aqueuse, stabilisée avec du Triton X-100.

1.2 Recuit et formation du buckypaper

Les nanotubes livrés sont tout d'abord filtrés sur une membrane de téflon (Sartorius, 1 μm Ø) et abondamment rincés à l'eau puis au méthanol pour enlever le tensioactif. Les nanotubes à ce stade sont nommés TR1.

TR1 est repris dans de l'éthanol spectroscopique et sonifié à basse densité (Biolblock, 20 kHz) quelques minutes. La dispersion est alors versée dans un tube de quartz. Ce tube est placé sous vide primaire à température ambiante, de manière à évaporer progressivement l'éthanol et à laisser sur la paroi interne du tube de quartz une couche de nanotubes. Après évaporation complète, le tube est ensuite placé sous vide secondaire pour terminer le séchage, puis scellé sous vide secondaire dynamique ($3,5 \cdot 10^{-8}$ bars). Le tube scellé est placé dans un four à 400°C. Une rampe de température de +200°C/h est appliquée jusqu'à atteindre un palier à 1250°C, maintenu pendant 17 h. La descente en température s'effectue à -200°C/h jusque 400°C. Après ouverture du tube scellé, un film de nanotubes (*buckypaper*) recuit, nommé TR2, est décollé aisément des parois de quartz. Son épaisseur, mesurée par imagerie MEB de la tranche (Jeol 6400, à 7 kV), varie entre 5 et 10 μm .

1.3 Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques de TR1 et TR2 sont réalisées sur une masse d'échantillon d'environ 5 mg, sous air, dans un creuset de platine. Les enregistrements ont été effectués sur un thermoanalyseur Setaram TG/DSC111. La température varie de 20°C à 830°C, à une vitesse de 5°C/min.

1.4 Fluoration

Un morceau de buckypaper TR2, pesant ≈ 5 mg, est coupé au scalpel. Il est déposé au fond d'un réacteur en Monel chauffé au moyen d'un bain d'huile (Silicone Wacker AP200). Le buckypaper et l'intérieur du réacteur sont d'abord séchés à la température de travail (entre 200°C et 260°C), en faisant passer un flux d'hélium pendant 30 min. C'est ensuite un flux de F_2 dilué dans N_2 à 10 %v qui passe dans le réacteur pendant 1 h. Puis les deux vannes sont fermées et la réaction se poursuit avec le F_2 résiduel. Les 3 conditions testées sont : **A** (19 h, 200°C) ; **B** (9 h, 220°C) ; **C** (5 h, 260°C). Après retour à température ambiante, le réacteur est purgé à l'hélium avant ouverture. Le buckypaper fluoré récupéré n'a rigoureusement pas changé d'aspect, tant au niveau de la couleur que de la consistance (par opposition au graphite fluoré C_2F et le fullerène $C_{60}F_{24}$, qui sont respectivement marron et jaune clair).

2 Caractérisation des fluorotubes

2.1 Spectroscopie de photoélectrons X

Les échantillons sont préparés par évaporation d'une dispersion éthanolique de fluorotubes sur un support en acier diamagnétique, ou par collage du buckypaper sur un scotch conducteur double face. Aucune étape de décapage à l'argon ionisé n'est effectuée, de manière à éviter toute rupture des liaisons C-F. Les mesures sont réalisées avec un spectromètre Leybold LHS 12. La radiation ionisante ($K\alpha_1\alpha_2$ du Mg) est fournie par une source RX non-monochromatique travaillant à une tension de 12 kV et à un courant d'émission de 10 mA.

Les facteurs de sensibilité du carbone et du fluor sont calibrés à l'aide du spectre de graphite fluoré $(CF_x)_y$ commercial ($x \approx 1,1$ d'après le fournisseur Aldrich). Sa stœchiométrie exacte est déterminée par analyse élémentaire : $x=0,964$. Une calibration analogue est également obtenue en utilisant une membrane de téflon $(CF_2)_n$ (Sartorius).

2.2 Microscopie électronique à transmission

Les échantillons sont préparés par évaporation d'une dispersion éthanolique de fluorotubes sur une membrane de carbone amorphe trouée. Ils sont observés sur un Hitachi H9000 NAR (canon à électrons LaB_6 , tension d'accélération 300 kV), à des grossissements allant de 60 k à 300 k.

2.3 Microscopie à force atomique

Les expériences sont réalisées dans l'air avec un microscope commercial (Nanoscope III, Digital Instruments, Santa Barbara CA), travaillant en mode non contact. Des pointes commerciales en Si_3N_4 sont employées (Ultrasharp, NT-MDT, Axess Tech, France). Les

valeurs moyennes de constante de raideur et de fréquence de résonance sont respectivement de 14 N.m⁻¹ et 315 kHz.

Observation de TR1 dispersé dans l'éthanol : \approx 1 mg de TR1 sont ajoutés à 12 mL d'éthanol spectrosol. Le tout est sonifié à haute densité (Bioblock 600 W, 20 kHz, microsonde effilée, embout 1/2'') pendant 5 minutes. 40 μ L sont prélevés et déposés sur un disque de mica muscovite (12 mm \varnothing , Goodfellow), puis évaporés immédiatement sous vide primaire.

Observation de TR1 dispersé dans l'eau : Un morceau de Si (111) poli (Goodfellow) est plongé 30 min dans une solution aqueuse 2,7 mM de 3-aminopropyléthoxysilane (23,9 mg de silane pour 40 mL d'eau). Il est ensuite rincé à l'eau et séché à l'air. 1 mg de TR1 sont ajoutés à 10 mL de solution aqueuse de SDS 1 %w, puis sonifié à haute densité 4 minutes. La plaque de Si fonctionnalisée est ensuite mise en contact avec 80 μ L de la dispersion aqueuse de TR1 pendant 30 min. Elle subit enfin un rinçage à l'eau pendant 1 min et est séchée à l'air.

Observation des fluorotubes C dispersés dans l'isopropanol : 0,2 mg de fluorotubes C (C_{1,9}F) sont dispersés dans 10 mL d'isopropanol anhydre après 15 min de sonification basse densité. 20 μ L de la dispersion sont évaporés sous vide primaire sur un disque de mica muscovite.

2.4 Spectroscopie de diffusion Raman

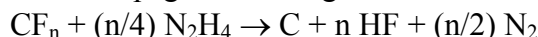
Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Jobin Yvon T64000, équipé d'un détecteur CCD. Les photons diffusés sont collectés à travers un microscope en réflexion directe. Tous les spectres sont obtenus à température ambiante, avec une résolution de 2 cm⁻¹, en configuration triple réseau (1800 traits/cm). Les paramètres d'enregistrement des spectres sont les suivants :

| échantillon | longueur d'onde excitatrice (nm) | largeur de fente (μ m) | puissance du laser (mW) | grossissement de l'objectif du microscope | nombre de scans et durée |
|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|--------------------------|
| TR1 | 514 | 100 | 20 | $\times 50$ | 1 \times 180 s |
| | 676 | 140 | 35 | $\times 50$ | 3 \times 160 s |
| TR2 | 514 | 100 | 20 | $\times 50$ | 1 \times 180 s |
| | 676 | 140 | 35 | $\times 50$ | 3 \times 160 s |
| A | 514 | 100 | 20 | $\times 50$ | 3 \times 60 s |
| | 676 | 140 | 35 | $\times 50$ | 4 \times 185 s |
| B | 514 | 100 | 20 | $\times 50$ | 3 \times 60 s |
| | 676 | 140 | 35 | $\times 50$ | 3 \times 180 s |
| C | 514 | 100 | 20 | $\times 50$ | 3 \times 60 s |
| | 676 | 140 | 35 | $\times 50$ | 3 \times 180 s |
| D | 514 | 100 | 20 | $\times 50$ | 3 \times 50 s |
| | 676 | 140 | 35 | $\times 50$ | 3 \times 170 s |
| SERS, dépôt à l'éthanol | 514 | 100 | 20 | $\times 100$ | 1 \times 45 s |
| | 676 | 140 | 20 | $\times 100$ | 1 \times 80 s |
| SERS, dépôt FSD | 514 | 100 | 10 | $\times 100$ | 1 \times 210 s |
| | 676 | 140 | 20 | $\times 100$ | 1 \times 200 s |

3 Réactions de défluoration

3.1 Défluoration en solution

1,8 mg de fluorotubes **C** sont ajoutés à 30 mL d'isopropanol anhydre (séché une nuit sur MgSO_4 puis distillé sous N_2 sur tournure de magnésium). Les tubes sont dispersés par 10 min de sonification basse densité sous N_2 . Un mélange homogène gris clair est obtenu. 5 mL d'hydrazine à 98 %w (Lancaster) sont alors ajoutés : on observe immédiatement un début de floculation (apparition d'agrégats noirs). Le mélange est agité sous N_2 à température ambiante pendant 1 h 15. La réaction s'accompagne d'une légère formation de N_2 :



Le mélange est filtré à un $1 \mu\text{m}$ sur téflon (Sartorius, membrane non supportée), rincé abondamment au méthanol ($\sim 200 \text{ mL}$) et séché sous air. Les nanotubes ainsi défluorés sont notés **D**.

3.2 Défluoration sur une couche SERS

Les couches SERS ont été élaborées au Laboratoire de Physique Cristalline de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel par Joachim Schreiber. Elles sont fabriquées dans une chambre d'évaporation Alcatel Bell 300. Le métal, argent ou or, est chauffé et évaporé sous vide ($2 \cdot 10^{-6}$ bars), pour se condenser sur une lame de verre soigneusement nettoyée, à une vitesse de 6 nm/min. Leur rugosité, déterminée par AFM en mode non contact, est de l'ordre de 5 à 10 nm.

Le dépôt des fluorotubes **C** sur la couche SERS est analogue à celui réalisé sur le mica : 0,2 mg de fluorotubes sont dispersés dans 10 mL d'isopropanol anhydre par sonification basse densité (15 min). 20 μL de la dispersion sont déposés sur la couche métallique puis immédiatement évaporés sous vide primaire. En ce qui concerne l'étape de défluoration, la couche SERS est recouverte de 4 mL d'isopropanol anhydre et 0,2 mL d'hydrazine 98 %, sous argon, à température ambiante et pendant 8 h (la solution est périodiquement homogénéisée à l'aide d'une seringue). Ensuite le support SERS est immergé dans un grand volume de méthanol pour le laver de l'hydrazine, et enfin séché sous vide primaire (12 h, température ambiante).

Annexe C

Greffage électrochimique de nanotubes de carbone monocouches : partie expérimentale

| | |
|---|-----|
| 1 Synthèse des sels d'aryldiazonium | 193 |
| 1.1 Tétrafluoroborate de 4-carboxybenzène diazonium | 193 |
| 1.2 Tétrafluoroborate de 4-carboxyméthylbenzène diazonium | 194 |
| 1.3 Tétrafluoroborate de 4-chlorométhylbenzène diazonium | 194 |
| 2 Expériences de greffage | 195 |
| 3 Caractérisations des nanotubes greffés | 195 |
| 3.1 Spectroscopie de photoélectrons X | 195 |
| 3.2 Spectroscopie de diffusion Raman | 196 |
| 4. Mode opératoires de couplage sur les films fonctionnalisés par des 4-chlorométhylphényles | 196 |
| 4.1 Réaction de couplage avec une amine tertiaire | 197 |
| 4.2 Réaction de couplage avec une diamine | 197 |

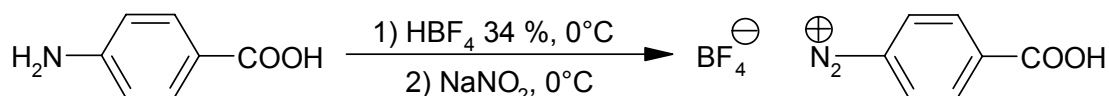
1 Synthèse des sels d'aryldiazonium

Le tétrafluoroborate de 4-bromobenzène diazonium (Aldrich) et le 4-sulfobenzène diazonium (Fluka), représentés ci-dessous, sont commerciaux.

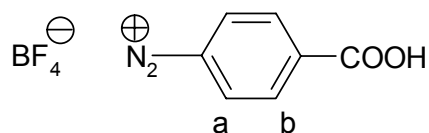


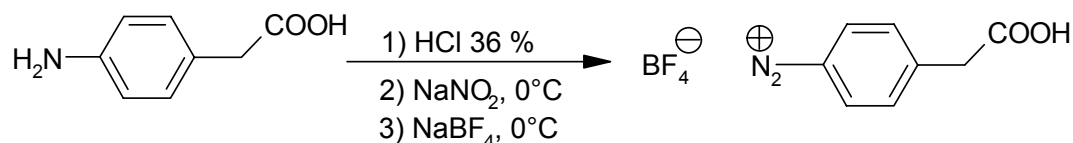
Le tétrafluoroborate de 4-carboxybenzène diazonium et le tétrafluoroborate de 4-chlorométhylbenzène diazonium ont été fournis par Jean Pinson et synthétisés au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Paris 7). Leurs modes opératoires, indiqués ci-dessous, sont issus de la thèse d'Estelle Coulon (**Nouveaux matériaux carbonés comme support de chimie combinatoire**, Université Paris 7, 14 septembre 2000). La synthèse du tétrafluoroborate de 4-carboxyméthylbenzène diazonium a été ajoutée à titre indicatif.

1.1 Tétrafluoroborate de 4-carboxybenzène diazonium

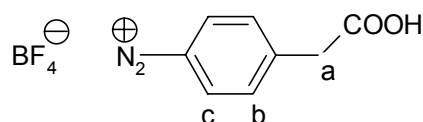
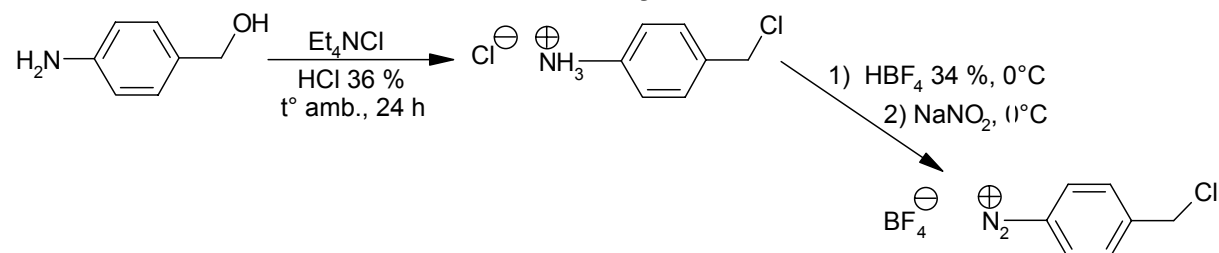


Dans un erlenmeyer, 2 g d'acide 4-aminobenzoïque ($1,46 \cdot 10^{-2}$ mol ; 1 éq.) sont dissous dans 10 mL d'une solution aqueuse d'acide tétrafluoroborique 34 % ($4,76 \cdot 10^{-2}$ mol ; 3,3 éq.) à 0°C . L'agitation est maintenue à cette température pendant 20 minutes. 1,11 g de nitrite de sodium ($1,61 \cdot 10^{-2}$ mol ; 1,1 éq.) sont dilués dans un minimum d'eau déminéralisée. La solution est refroidie à 0°C et ajoutée progressivement au milieu réactionnel. Un précipité blanc apparaît. L'agitation est maintenue pendant 15 minutes, puis le milieu est filtré sur verre fritté. Le précipité est rincé successivement avec une solution aqueuse de tétrafluoroborate de sodium 5 %, du méthanol, de l'éther, puis séché sous vide. 2,10 g d'un solide blanc ($0,89 \cdot 10^{-2}$ mol ; 0,61 éq.) sont obtenus, soit un rendement de 61 %.



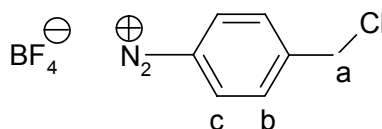
RMN ^1H 200 MHz (DMSO) δ (ppm) : a : 8,41 (d, 2 H, $J = 8,8$ Hz) ; b : 8,78 (d, 2 H, $J = 8,8$ Hz).**1.2 Tétrafluoroborate de 4-carboxyméthylbenzène diazonium**

Dans un erlenmeyer, 1,51 g d'acide 4-aminophénylacétique (10^{-2} mol, 1 éq.) sont dissous dans 3 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 36 % ($3,50 \cdot 10^{-2}$ mol ; 3,5 éq.) à 80°C. La solution marron foncé est refroidie à 0°C, le chlorhydrate jaune-brun précipite. 0,76 g de nitrite de sodium ($1,10 \cdot 10^{-2}$ mol ; 1,1 éq.) sont dilués dans un minimum d'eau déminéralisée. La solution obtenue est refroidie à 0°C et additionnée progressivement au milieu réactionnel. Le précipité disparaît. 1,47 g de tétrafluoroborate de sodium ($1,34 \cdot 10^{-2}$ mol ; 1,3 éq.) sont ajoutés immédiatement. L'agitation est maintenue à 0°C pendant 15 minutes. Un précipité beige se forme. Le milieu est placé au freezer pendant une nuit. Il est ensuite filtré sur verre fritté, et le précipité est rincé successivement avec une solution aqueuse de tétrafluoroborate de sodium 5 %, du méthanol, puis de l'éther. Il est ensuite séché sous vide. 0,62 g d'un solide blanc ($0,25 \cdot 10^{-2}$ mol ; 0,25 éq.) sont récupérés, soit un rendement de 25 %.

RMN ^1H 200 MHz (CD_3CN) δ (ppm) : a : 3,95 (s, 2 H) ; b et c : 7,85 (d, 2 H, $J = 9,0$ Hz) et 8,44 (d, 2 H, $J = 9,0$ Hz).**1.3 Tétrafluoroborate de 4-chlorométhylbenzène diazonium**

Dans un ballon de 50 mL, 1 g d'alcool 4-aminobenzyle ($8,13 \cdot 10^{-3}$ mol ; 1 éq.) et 1,48 g de chlorure de tétraéthylammonium ($8,94 \cdot 10^{-3}$ mol ; 1,1 éq.) sont placés dans 10 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 36 % ($0,117$ mol ; 14,4 éq.). La solution orange obtenue est agitée à température ambiante, à l'abri de la lumière, et sous atmosphère d'argon pendant 24 heures. Un précipité blanc s'est formé. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C, puis 10 mL d'une solution aqueuse d'acide tétrafluoroborique 34 % ($4,76 \cdot 10^{-2}$ mol ; 5,9 éq.) préalablement refroidie à 0°C sont additionnés. L'agitation est maintenue pendant 15 minutes. 0,62 g de nitrite de sodium ($8,99 \cdot 10^{-3}$ mol ; 1,1 éq.) sont dissous dans un minimum d'eau déminéralisée. La solution obtenue est refroidie à 0°C puis elle ajoutée progressivement au milieu réactionnel. Un dégagement de vapeurs rousses est observé, le précipité blanc disparaît pour laisser la place à un précipité beige. L'agitation est maintenue pendant 20 minutes à 0°C, puis la solution est placée au frigo pendant une nuit afin que le sel de diazonium précipite. Après filtration sur verre fritté, le précipité est lavé avec une solution aqueuse de

tétrafluoroborate de sodium 5 %, de méthanol, de l'éther puis il est séché sous vide. 0,92 g d'une poudre jaune pâle ($3,83 \cdot 10^{-3}$ mol ; 0,47 éq.) sont obtenus, soit un rendement de 47 %.



RMN ^1H 200 MHz (DMSO)

δ (ppm) : a : 5,01 (s, 2 H) ; b et c : 8,02 (d, 2 H, $J = 8,8$ Hz) et 8,68 (d, 2 H, $J = 8,8$ Hz).

2 Expériences de greffage

Les nanotubes bruts HipCo sont dispersés dans de l'éthanol spectrosol par sonification basse densité (5 à 10 min) puis filtrés sur une membrane en téflon à 1,2 μm de seuil (Sartorius). Après séchage sous air à 80°C, un rectangle est découpé au scalpel dans la membrane. Quatre trous y sont percés aux quatre coins à l'aide d'une aiguille. On y fait passer un fil de cuivre. Le contact cuivre-nanotubes est réalisé à l'aide de deux points de laque d'argent (au niveau des deux trous supérieurs). Le film de nanotubes est utilisé comme électrode de travail dans un montage à potentiel constant (électrode de référence : électrode au calomel saturé ; contre-électrode : creuset de graphite). Les valeurs typiques pour une expérience de greffage sont les suivantes :

- 20 mL d'acétonitrile ;
- 0,01 M de tétrafluoroborate d'aryldiazonium ;
- 0,1 M de sel de fond (TBAPF₆) ;
- -1 V pendant 30 min.

A l'issue de ces 30 min, le film est immédiatement retiré de la cellule et rincé à l'acétonitrile chaud (~70°C). Le lavage des films greffés est réalisé par sonification basse densité (5 min) dans une série de 4 solvants : acétonitrile, chloroforme, acétone et enfin éther. Le film lavé est séché sous air à 80°C puis sous vide primaire.

Les masses molaires sont les suivantes :

- tétrafluoroborate de 4-bromobenzène diazonium : 270,8 g.mol⁻¹
- tétrafluoroborate de 4-carboxybenzène diazonium : 235,8 g.mol⁻¹
- tétrafluoroborate de 4-chlorométhylbenzène diazonium : 240,3 g.mol⁻¹
- 4-sulfobenzène diazonium : 184 g.mol⁻¹
- TBAPF₆ : 387,44 g.mol⁻¹

3 Caractérisations des nanotubes greffés

3.1 Spectroscopie de photoélectrons X

Aucune étape de décapage à l'argon ionisé n'est effectuée, de manière à éviter toute dégradation des groupes greffés. Les mesures sont réalisées avec un spectromètre Leybold LHS 12. La radiation ionisante ($K\alpha_1\alpha_2$ du Mg) est fournie par une source RX non-monochromatique travaillant à une tension de 12 kV et à un courant d'émission de 10 mA.

Analyse quantitative :

Le rapport des intensités de deux pics XPS, correspondant à deux éléments 1 et 2 peut s'écrire :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1 \sigma_1 \lambda_1 T_1}{n_2 \sigma_2 \lambda_2 T_2}$$

où :

- n_i est la concentration molaire de l'élément i ,
- σ_i est la section efficace de photoionisation de l'élément i pour l'orbitale considérée,
- λ_i est la longueur d'atténuation des photoélectrons issus de l'orbitale de l'élément i ,
- T_i est le facteur de transmission de l'analyseur pour les photoélectrons issus de l'orbitale de l'élément i .

λ_i et T_i dépendent de l'énergie cinétique des photoélectrons. Cette énergie dépend de l'énergie de liaison des électrons sur les orbitales choisies pour l'analyse. On peut définir des facteurs de sensibilité pour chaque processus XPS correspondant à une orbitale électronique donnée pour chaque élément :

$$S_i = \sigma_i \lambda_i T_i$$

La fraction molaire de l'élément i dans la couche est alors donnée par :

$$x_i = \frac{\frac{I_i}{S_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{I_i}{S_i}}$$

Les valeurs de facteurs de sensibilité (analyseur Physical Electronics) que nous avons employées proviennent d'une table fournie par le constructeur :

| orbitale | <i>facteur</i> | orbitale | <i>facteur</i> |
|----------|----------------|-----------|----------------|
| F 1s | 1 | Br 3d | 0,67 |
| C 1s | 0,34 | Br 3p 3/2 | 0,56 |
| N 1s | 0,54 | Br 3p 1/2 | 0,28 |
| O 1s | 0,78 | Fe 2p | 4,60 |
| S 2s | 0,41 | Fe 2p 3/2 | 3,10 |
| S 2p | 0,84 | Fe 2p 1/2 | 0,28 |

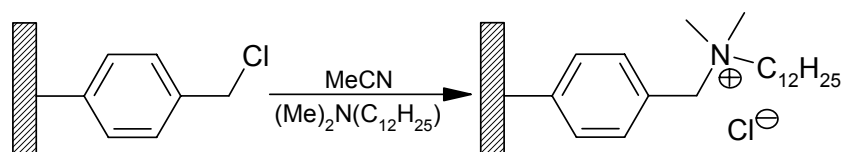
3.2 Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Jobin Yvon T64000, équipé d'un détecteur CCD. Les photons diffusés sont collectés à travers un microscope en réflexion directe. Tous les spectres sont obtenus à température ambiante, avec une résolution de 2 cm^{-1} , en configuration triple réseau (1800 traits/cm). Les paramètres d'enregistrement des spectres sont les suivants :

- longueur d'onde d'excitation : 676 nm ;
- largeur de fente : 140 μm ;
- grossissement de l'objectif du microscope : 50 ;
- puissance du laser : 20 mW ;
- nombre de scans et durée : 1×100 scans.

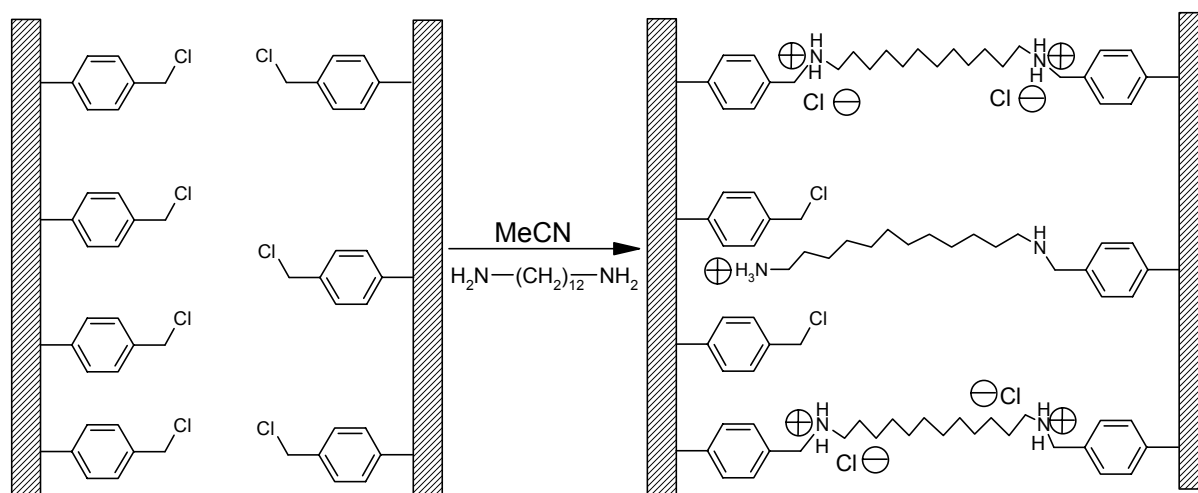
4. Modes opératoires de couplage sur les films fonctionnalisés par des 4-chlorométhylphényles

4.1 Réaction de couplage avec une amine tertiaire



Un morceau de film de SWNTs sur téflon (3 mm par 20 mm), greffé par des 4-chlorométhylphényles, est plongé une solution de N,N-diméthyldodécylamine (1 mL ; $d=0,775$; $213,41 \text{ g.mol}^{-1}$) dans l'acétonitrile (10 mL). La solution est agitée et chauffée à 79°C pendant 25 h. Le film est ensuite lavé à l'acétonitrile chaud ($\sim 70^\circ\text{C}$) : trois lavages (20 mL) sous USBD (5 min). Après un dernier lavage à l'éther, le film est séché à l'air à 60°C .

4.2 Réaction de couplage avec une diamine



Un morceau de film de SWNTs sur téflon (4 mm par 12 mm), greffé par des 4-chlorométhylphényles, est plongé une solution de 1,12-diaminododécane 98 % (Aldrich, 0,2 g ; $200,37 \text{ g.mol}^{-1}$) dans l'acétonitrile (10 mL). La solution est agitée et chauffée à 79°C pendant 24 h. Le film est ensuite lavé à l'acétonitrile chaud ($\sim 70^\circ\text{C}$) : trois lavages (30 mL) sous USBD (5 min). Après un dernier lavage à l'éther, le film est séché à l'air à 60°C .

Annexe D

Sonochimie : utilisation des ultrasons en chimie

| | |
|--|-----|
| 1 Ultrasons de puissance : introduction | 199 |
| 2 Sonochimie : quelques généralités | 200 |
| 2.1 Le phénomène d'atténuation | 200 |
| 2.2 Nucléation | 200 |
| 2.3 Pression nécessaire pour créer une bulle de cavitation | 201 |
| 3. Facteurs affectant la cavitation | 202 |
| 3.1 Généralités | 202 |
| 3.2 Cas d'un champ sonore sinusoïdal | 202 |
| 4. Instrumentation | 204 |
| 4.1. Le bain à ultrasons | 204 |
| 4.2 La sonde à ultrasons | 205 |

Le terme *ultrasons* désigne les sons de fréquences supérieures à 16 kHz. On peut distinguer deux gammes de fréquences, suivant l'usage que l'on veut faire des ultrasons :

- Puissance : pour influencer la réactivité chimique ; entre 16 et 100 kHz.
- Diagnostic : pour effectuer des mesures physiques ; entre 1 et 10 MHz.

Dans cette annexe, nous nous intéresserons exclusivement aux ultrasons de puissance.

1 Ultrasons de puissance : introduction

Le son est transmis à travers le fluide en tant qu'onde consistant en un cycle de compression / raréfaction. Pendant la **raréfaction**, la pression négative est suffisamment forte pour vaincre les interactions moléculaires liant le fluide et séparer ainsi les molécules : des bulles de cavitation se forment. Lors de la phase de **compression**, ces microbulles de gaz peuvent s'effondrer en libérant d'importantes quantités d'énergie. Il a été estimé que des températures allant jusqu'à 5 000 K et des pressions allant jusqu'à 1 000 atm pouvaient être générées par l'effondrement des micro bulles de cavitation.¹ Cependant, pendant longtemps la température n'a pu être mesurée, faute de technique appropriée. En utilisant des atomes de métal comme sondes spectroscopiques, les températures lors de l'effondrement des bulles ont été mesurées :² elles varient de 2 300 K à 5 100 K suivant les conditions opératoires (telles que la capacité calorifique et la conductivité thermique du mélange gazeux à l'intérieur des bulles).

La **cavitation**, c'est-à-dire la formation et l'implosion des micro bulles, peut produire du bruit blanc, des réactions sonochimiques, la rupture de cellules vivantes, l'érosion de matériaux durs ou encore l'émission de lumière (*sonoluminescence*). L'énergie dégagée par la cavitation peut être mise à profit pour effectuer des réactions aussi bien homogènes, que hétérogènes :

- Réactions homogènes : L'onde de choc est suffisamment forte pour former des radicaux, aussi bien dans l'eau (formation de H^\bullet et de OH^\bullet) que dans les solvants organiques. Elle peut également, par exemple, causer la dégradation de polymères dissous.
- Réactions hétérogènes : Dans le cas de réactions impliquant des poudres, les ultrasons aboutissent à une réduction rapide de la taille des particules. Dans le cas de réactions catalytiques, et particulièrement celles impliquant des métaux, l'action mécanique des ultrasons permet de maintenir propre la surface du catalyseur, et ce pendant toute la durée de la réaction. On évite ainsi « l'empoisonnement » du catalyseur.

2 Sonochimie : quelques généralités

2.1 Le phénomène d'atténuation

En un point donné du liquide, la **pression acoustique** P_a créée par l'onde sonore est :

$$P_a = P_A \sin(2\pi ft) \quad (1)$$

où P_A est la pression acoustique maximale de l'onde. Les particules de fluide étant mises en mouvement par cette onde sonore, elles acquièrent une certaine énergie cinétique, énergie liée à l'onde elle-même.

L'**intensité de l'onde sonore** est la puissance par unité de surface (en W.cm^{-2}) :

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (2)$$

où ρ est la masse volumique du milieu de propagation et c la célérité du son dans ce même milieu. Pour donner un ordre de grandeur, remarquons qu'une intensité sonore de $1,0 \text{ W.cm}^{-2}$ correspond dans l'eau ($c = 1500 \text{ m.s}^{-1}$) à une pression acoustique maximale P_A de 1,71 atm.

Lorsqu'un champ sonore alternatif est appliqué à un milieu, ses molécules sont mises en mouvement. Ces mouvements translatoires sont en partie entravés par des frottements, conduisant à transformer une partie de l'énergie cinétique en chaleur. L'énergie sonore est absorbée par le milieu de propagation, d'où un échauffement de ce dernier. L'**atténuation** de l'intensité sonore peut être quantifiée par un coefficient α :

$$I = I_0 \exp(-2\alpha l) \quad (3)$$

où l est la distance à la source. Ce coefficient d'atténuation est relié aux caractéristiques du milieu de propagation :

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left(\frac{4\eta_s}{3} + \frac{(\gamma-1)\kappa}{c_p} \right) \quad (4)$$

où κ est la conductivité thermique du milieu de propagation, c_p sa capacité calorifique molaire à pression constante, γ son rapport de la capacité calorifique à pression constante sur la capacité calorifique à volume constant, η_s sa viscosité et c la célérité de l'onde. Cette dernière équation révèle que, pour un milieu donné à une température donnée, $\frac{\alpha}{f^2}$ est une constante

(tous les paramètres du membre de droite étant constants). On en conclut que **les fréquences les plus élevées sont davantage atténuées**. A titre d'exemple, reprenons l'équation (3) pour calculer l'intensité I_0 de la source nécessaire pour donner une intensité I de 20 W.cm^{-2} à une profondeur de 10 cm (c'est-à-dire la profondeur typique d'un récipient) :

| Fréquence | I_0 |
|-----------|---------------------------|
| 20 kHz | $20,0 \text{ W.cm}^{-2}$ |
| 1 MHz | $30,7 \text{ W.cm}^{-2}$ |
| 20 MHz | $112,0 \text{ W.cm}^{-2}$ |

La sonochimie est réalisée dans une gamme de fréquences (20 kHz à 50 kHz) où l'atténuation sonore est minimale.

2.2 Nucléation

Si on calcule un ordre de grandeur de l'intensité nécessaire pour former une bulle dans l'eau on arrive à 5 MW.cm^{-2} , valeur excessivement élevée. En réalité, la cavitation se produit pour des valeurs bien inférieures. En effet, en l'absence de dégazage ou d'ultracentrifugation préalable, le liquide n'est pas pur mais contient des particules solides ou des micro bulles de gaz, qui servent de **germes à la croissance des bulles** de cavitation.

Des particules d'impuretés peuvent jouer sur le rayon de courbure de l'interface liquide-gaz et ainsi favoriser la croissance des bulles (cf. Figure 1). Pendant le cycle de raréfaction, c'est-à-dire lorsque la pression du liquide décroît, l'interface liquide-gaz devient progressivement convexe. Son angle de contact avec la particule décroît jusqu'à une valeur suffisamment basse pour qu'elle se décolle de la surface solide et produise une bulle.

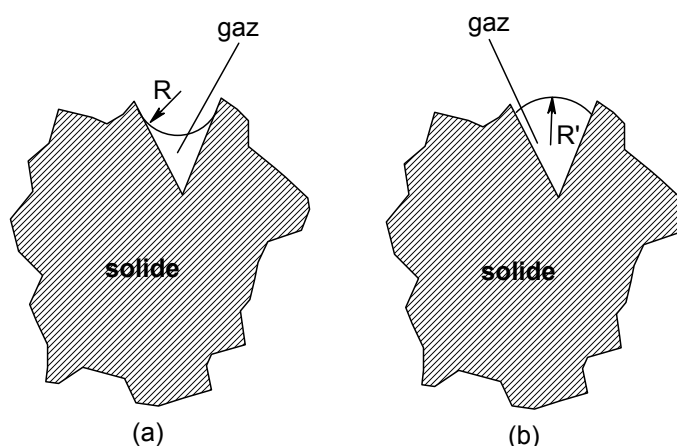


Figure 1. Effet de la pression sur un gaz piégé dans la crevasse d'une particule d'impureté : (a) pendant le cycle de compression ; (b) pendant le cycle de raréfaction.

2.3 Pression nécessaire pour créer une bulle de cavitation

Lorsqu'un son traverse un milieu de propagation, la pression acoustique de l'onde sonore s'ajoute à la pression atmosphérique normale déjà présente dans le liquide. Si l'on représente les variations de la pression P_L du liquide en suivant l'équation (1), on obtient :

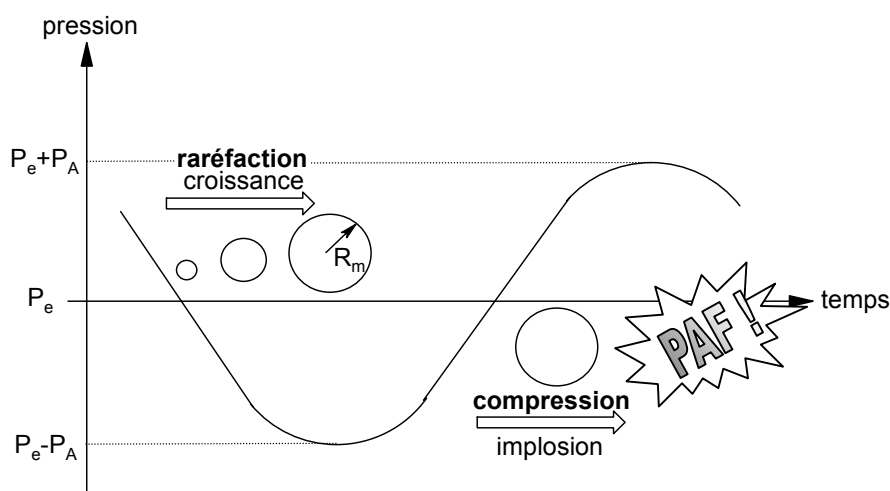


Figure 2. Variation de la pression P_L du liquide au cours du phénomène de cavitation.

Durant la phase de **raréfaction** la bulle croît : $P_L = P_e - P_a$ (P_e est la pression extérieure et P_a la pression acoustique). Durant la phase de **compression** cette bulle implose : $P_L = P_e + P_a$. Le liquide bout quand sa pression P_L devient inférieure à la pression de vapeur P_v : $P_L < P_v$ ou encore $P_e - P_a < P_v$. Il y a donc croissance de la bulle lorsque :

$$P_a > P_e - P_v. \quad (5)$$

Prenons l'exemple de l'eau, en conditions de température et pression ambiantes : $P_v = 0,022$ atm, d'où $P_e - P_v = 0,978$ atm. La condition (5) correspond alors à $P_a \geq 0,979$ atm, soit une intensité sonore minimale de $0,3 \text{ W.cm}^{-2}$ en utilisant la relation (2). Que se passe-t-il si au lieu d'appliquer le minimum de $0,3 \text{ W.cm}^{-2}$, on applique une intensité supérieure, 1 W.cm^{-2} par exemple ? La bulle est créée avant d'atteindre le minimum $P_e - P_v$. Entre l'instant de sa création et le moment où la pression minimale est atteinte, la bulle verra son rayon croître progressivement.

3. Facteurs affectant la cavitation

3.1 Généralités

1/ Le **dégazage** nuit à la nucléation, donc rend difficile la cavitation.

2/ L'équation (5) indique qu'une augmentation de la **pression extérieure** P_e requiert une pression acoustique accrue. L'intensité sonore nécessaire pour produire la cavitation est donc plus grande.

3/ Lors du cycle de raréfaction, la dépression créée par l'onde sonore doit vaincre les forces de cohésion dans le liquide, de manière à générer une bulle. Toute augmentation de la **viscosité** ou de la **tension de surface** conduira naturellement à rendre plus difficile la cavitation.

4/ Reprenons l'équation (5) : pour une pression extérieure P_e donnée, une augmentation de la **pression de vapeur** P_v diminuera la pression acoustique nécessaire pour créer des bulles.

5/ En général, un accroissement de la **température** abaisse l'intensité seuil nécessaire pour produire la cavitation. Cela peut s'expliquer par une diminution de la viscosité et/ou de la tension de surface, mais l'augmentation de la pression de vapeur est probablement le facteur prépondérant.

6/ Les bulles de cavitation doivent atteindre une taille minimale pour être efficaces au niveau de la sonochimie. Elles doivent donc avoir le temps de croître. Prenons l'exemple d'une **fréquence** de 20 kHz : la période est de $50 \mu\text{s}$, la durée du cycle de raréfaction est donc de $25 \mu\text{s}$ et la bulle dispose de $12,5 \mu\text{s}$ pour croître (cf. Figure 2), ce qui peut se révéler trop court. L'augmentation de la fréquence rend donc moins probable la production de bulles de cavitation. Cette difficulté peut être toutefois compensée partiellement par une augmentation de l'intensité sonore.

3.2 Cas d'un champ sonore sinusoïdal

Dans le cas d'une onde sonore sinusoïdale, la durée t_i nécessaire à une bulle pour imploder peut être exprimée à l'aide de la relation suivante : ¹

$$t_i = 0,915 R_m \left(\frac{\rho}{P_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

où t_i est la **durée d'implosion**, R_m est le rayon maximal de la bulle (atteint au moment où la dépression est maximale) et P_i la pression au moment de l'implosion (approximativement $P_A + P_e$).

Comme l'indique l'équation (6), une bulle de plus grosse taille nécessite plus de temps pour imploder. Il est alors possible que le cycle de compression soit trop court pour permettre à cette dernière d'éclater. Au cycle de raréfaction suivant, le rayon atteint une valeur $R_m' > R_m$ et ainsi de suite jusqu'à ce que la taille de la bulle soit suffisante pour qu'elle quitte le liquide : c'est le principe du **dégazage par ultrasons**. On peut donc en principe distinguer deux types de bulles :

- Celles qui croissent et implodent dans l'espace d'une seule période de l'onde sonore : il s'agit des bulles transitoires.
- Celles qui subsistent (et dont le rayon oscille) pendant plusieurs périodes : il s'agit des bulles stables.

En ce qui concerne les **bulles transitoires** :

- elles sont vides ou partiellement remplies de vapeur,
- sont créées par des intensités supérieures à 10 W.cm^{-2} ,
- subsistent pendant une ou deux périodes,
- implodent de manière très violente.

Pour de telles bulles, la pression P_{\max} et la température T_{\max} au moment de l'implosion peuvent être évaluées à l'aide des équations suivantes : ¹

$$T_{\max} = T_0 \frac{P_m}{P} (\gamma - 1) \quad (7)$$

$$P_{\max} = P \left[\frac{P_m}{P} (\gamma - 1) \right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (8)$$

où P_m est la pression dans le liquide au moment de l'implosion et est donnée par $P_e + P_a$, soit $P_e + P_A$ en bonne approximation. P est la pression dans la bulle au moment de l'implosion : $P = P_V + P_g$. La bulle étant transitoire on peut faire l'hypothèse que l'afflux de gaz y est négligeable ($P_g \approx 0$), d'où $P = P_V$. T_0 représente la température ambiante ou expérimentale. Prenons toujours l'exemple de l'eau ($P_V = 0,226 \text{ bar}$) à température ambiante ($T_0 = 298 \text{ K}$). En prenant $P_m = 1$ et $\gamma = 1,33$ on aboutit à $P_{\max} = 975 \text{ atm}$ et $T_{\max} = 4\,200 \text{ K}$. C'est l'existence de ces très hautes températures qui est considérée comme responsable de la **production de radicaux** ; quant aux hautes pressions, elles sont responsables de l'accroissement de la réactivité chimique et, par exemple, de la dégradation des polymères.

En ce qui concerne les **bulles stables** :

- elles contiennent du gaz (et de la vapeur),
- sont produites par des intensités de $1 \text{ à } 3 \text{ W.cm}^{-2}$,
- oscillent, souvent non linéairement, autour d'une taille d'équilibre pendant de nombreux cycles,
- fournissent des températures et des pressions plus basses au moment de l'implosion ($\sim 1\,500 \text{ K}$),

- donnent des effets chimiques significatifs puisqu'elles existent pendant de nombreux cycles ; de telles bulles sont tenues responsables d'une augmentation de la vitesse des réactions chimiques, du fait d'un accroissement des vitesses de diffusion ou d'une plus grande probabilité de collision entre réactifs.

4. Instrumentation

Il existe deux types d'appareils pour appliquer une puissance acoustique à une charge liquide :

- Un système fournissant de faibles intensités (USB : ultrasons basse densité) : **le bain à ultrasons**. Il s'agit d'une cuve possédant plusieurs transducteurs dans la base et les parois. Les intensités fournies sont de l'ordre de 1 à 2 W.cm⁻² par transducteur.
- Un système fournissant de hautes intensités (USHD : ultrasons haute densité) : **la sonde à ultrasons**. Il s'agit d'une pointe métallique vibrante que l'on plonge dans le liquide. Ce système procure des intensités sonores de plusieurs centaines de W.cm⁻².

4.1. Le bain à ultrasons

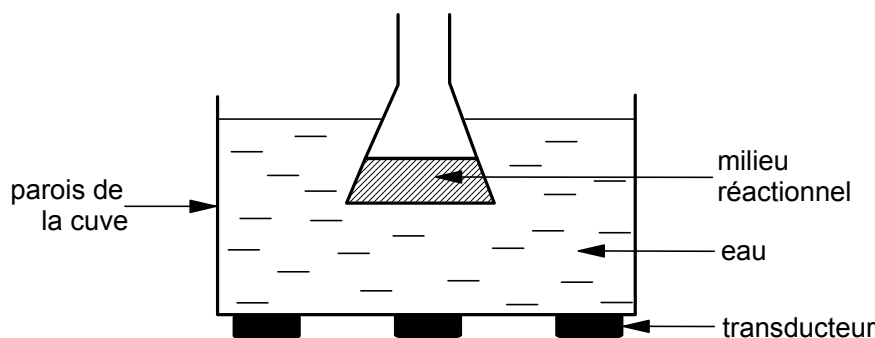


Figure 3. Système du bain à ultrasons.

Il est à noter que l'effet des ultrasons sur le milieu réactionnel dépend de sa **position dans le bain**.¹ L'effet est maximal à une hauteur de $(2n+1)(\lambda/4)$ par rapport au fond de la cuve, n étant un entier naturel et λ la longueur d'onde des ultrasons employés ($c = \lambda f = 1500 \text{ m.s}^{-1}$ dans le cas de l'eau). La plupart des bains fonctionnent à une fréquence de 20 kHz, d'où un effet maximum observé à 1,9 cm ($\lambda/4$) et 5,6 cm ($3\lambda/4$).

La **forme du récipient** contenant le milieu réactionnel entre également en jeu : elle intervient dans le transfert d'intensité sonore entre l'eau de la cuve et le milieu réactionnel. Le rendement de ce transfert d'intensité est bien meilleur dans le cas de flacons à fond plat que dans le cas de ballons de forme sphérique.

Pour améliorer le rendement sonochimique (rendement du transfert entre l'énergie fournie par les transducteurs et l'énergie développée par la cavitation dans le milieu réactionnel), on peut aussi jouer sur la **tension de surface** de l'eau contenue dans la cuve. En ajoutant un tensioactif, on la diminue et on améliore d'autant le rendement.

Avantages du bain à ultrasons :

- Il est peu coûteux (de l'ordre de 1 000 €)
- Dans le récipient immergé la distribution d'énergie est relativement uniforme.
- Des récipients conventionnels peuvent être utilisés.

Inconvénients du bain à ultrasons :

- Dans le cas de réactions hétérogènes, il est nécessaire le plus souvent d'agiter mécaniquement durant la sonification. En effet l'intensité qui atteint le milieu réactionnel est assez faible (de l'ordre de 5 W.cm^{-2}), et n'est donc pas nécessaire pour homogénéiser le milieu.
- Il est difficile de comparer directement des expériences réalisées dans deux modèles de bain différents.
- Pour assurer une certaine reproductibilité des conditions opératoires, il faut enregistrer la température dans le milieu réactionnel car elle sera toujours supérieure de quelques degrés à celle du bain lui-même. Deuxièmement, la position précise du récipient réacteur dans le bain est importante, à la fois verticalement (à cause de la longueur d'onde du son dans l'eau) et horizontalement (à cause de la position du récipient par rapport aux transducteurs liés au fond de la cuve). Naturellement, le même récipient devra être utilisé à chaque fois si l'on veut des conditions reproductibles.

Précautions d'emploi :

⚠ Ne pas poser de récipient directement sur le fond de la cuve : en effet, tout objet placé contre le fond de la cuve empêche la paroi de vibrer. Les transducteurs, directement au contact de celle-ci, seront donc détériorés. C'est pourquoi il est toujours nécessaire d'utiliser un panier ou de tenir le récipient à l'aide d'une pince.

⚠ Du fait de pertes d'énergie entre les transducteurs et le milieu réactionnel, l'eau de la cuve chauffe. Dans le cas d'expériences particulièrement longues (plus de 3 heures), il est important de changer périodiquement l'eau de la cuve pour éviter sa surchauffe. Une telle surchauffe aurait pour conséquence une dilatation excessive des transducteurs et leur destruction.

4.2 La sonde à ultrasons

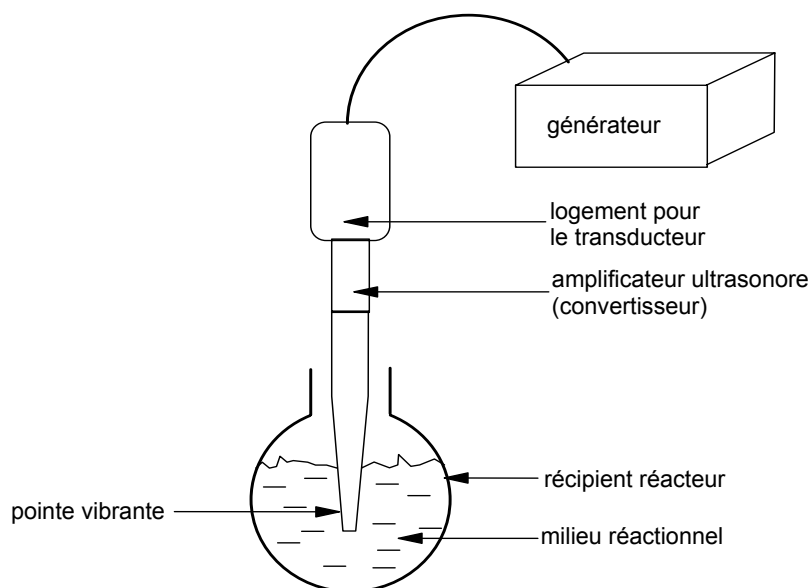


Figure 4. Système de la sonde à ultrasons.

Si l'on a besoin d'intensités sonores élevées (plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de W.cm^{-2}), il vaut mieux **mettre directement en contact le milieu réactionnel avec le transducteur ultrasonore**. C'est le principe de la sonde à ultrasons. Le générateur du sonificateur transforme une tension électrique de 50 Hz en onde ultrasonore de 20 kHz (valeur typique de fréquence d'une sonde). Le transducteur est un piézoélectrique qui va convertir la tension en vibrations, vibrations amplifiées au niveau d'un convertisseur (cf. Figure 4). Une pointe vissée au convertisseur vibre dans le liquide avec une amplitude de l'ordre de quelques μm .

Un tel système permet de désintégrer aussi bien les cellules que les bactéries, les spores ou les tissus ; de préparer des émulsions jusqu'au centième de μm , d'homogénéiser des liquides, de dissoudre des composants difficiles, d'accélérer des réactions chimiques ou enzymatiques, de désagglomérer et de disperser des particules, de détruire les parois de matériaux terreux ou encore de dégazer une solution.

La plus grande intensité sonore se situant juste en dessous de la pointe vibrante, il est impératif de garder l'échantillon aussi près que possible de son extrémité. Les liquides sont traités rapidement du fait de la circulation libre et rapide des solutés sous la pointe. Les matériaux solides ont tendance à être repoussés par les ultrasons. Pour pallier ce problème, il convient d'utiliser un tube suffisamment large pour contenir la sonde mais suffisamment étroit pour restreindre le mouvement des particules de solide.

Avantages de la sonde à ultrasons :

- La puissance délivrée par ce système peut être ajustée de manière précise : la reproductibilité des conditions opératoires est donc plus facile à assurer. De même, la fréquence est régulée automatiquement, assurant ainsi une meilleure reproductibilité.
- La position de la sonde dans le récipient réacteur, ainsi que sa forme, n'affectent pas le rendement sonochimique.
- L'intensité sonore n'est forte qu'au voisinage de la pointe, cependant la puissance est telle qu'une agitation efficace est fournie par les seules ondes ultrasonores.

Inconvénients de la sonde à ultrasons :

- La quasi-totalité des sondes fonctionnent à 20 kHz et il est très difficile de les faire travailler à une autre fréquence.
- Le coût est élevé (un sonificateur de 600 W, 20 kHz coûte aux environs de 10 000 €).
- Les très hautes intensités sonores atteintes au voisinage immédiat de la pointe vibrante peuvent entraîner la formation d'espèces radicalaires, qui engendrent des réactions parasites.
- L'extrémité de la pointe vibrante (couramment en titane) s'érode au cours de l'utilisation. Des particules métalliques viennent ainsi polluer le milieu réactionnel.

Précautions d'emploi :



Ne pas laisser la sonde au contact du récipient. Une entrave dans les mouvements de la pointe vibrante conduirait à un endommagement du transducteur.



Ne jamais laisser vibrer une sonde dans l'air plus de 20 secondes.



Plus la sonde est lisse et propre, plus grande sera la puissance transmise au liquide. Il est donc recommandé, après 5 ou 6 heures d'utilisation, d'examiner l'extrémité de la sonde et, si nécessaire, de la polir avec une toile émeri. De ce fait, la longueur de la pointe vibrante diminue. L'ensemble {pointe+transducteur} se comporte comme une

cavité résonante de longueur donnée. En diminuant la longueur de la pointe vibrante, on modifie les dimensions de cette cavité : il faut donc **accorder** l'appareil pour que la fréquence de travail reste à 20 kHz.



Si l'on travaille sur des volumes de liquide relativement faibles, l'échauffement du milieu de réactionnel est rapide (quelques minutes à peine). Il convient de le refroidir dès le début de la sonification.



Insérer la sonde assez profondément dans l'eau pour éviter toute pulvérisation dans l'air ou tout phénomène de mousse. Une opération à faible puissance sans phénomène de mousse est plus efficace qu'une opération à forte puissance avec phénomène de mousse.



Ne toucher ni le récipient réacteur, ni la sonde à ultrasons lorsqu'elle vibre. Alors qu'un bain à ultrasons ne requiert pas de protection auditive, un casque anti-bruit se révèle nécessaire lors de l'utilisation d'une sonde à ultrasons.

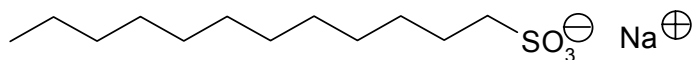
[1] **Sonochemistry : the uses of ultrasound in chemistry**, edited by T. J. Mason, © 1990.

[2] **Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation**, W. B. McNamara, Y. T. Didenko, K. S. Suslick, *Nature*, **1999**, *401*, 772-775.

Annexe E Tensioactifs

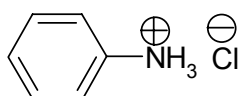
1 Tensioactifs anioniques

SDS : dodécylsulfate de sodium ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$)

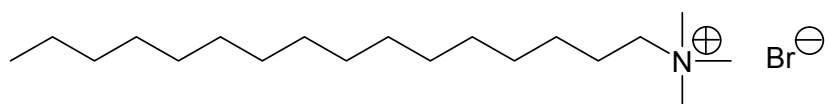


2 Tensioactifs cationiques

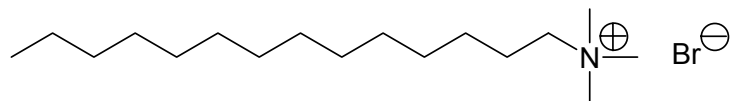
BKC : chlorure de benzalkonium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$)



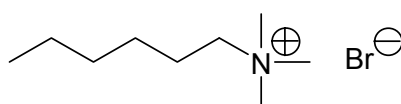
CTAB : bromure de cétyltriméthylammonium ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$)



TTAB : bromure de tétradécyltriméthylammonium ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$)

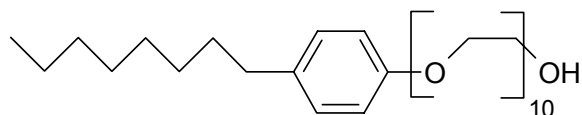


HTAB : bromure d'hexyltriméthylammonium ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$)

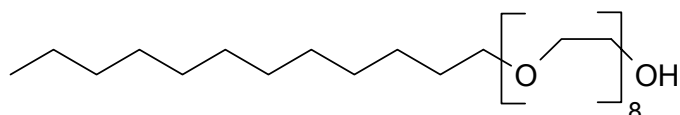


3 Tensioactifs neutres

Triton X-100 : polyoxyéthylène(10) isooctyl phényl éther ($\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{OH}$)



C₁₂EO₈ : polyoxyéthylène(8) monododécyl éther ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8\text{OH}$)



Annexe F

Microscopie à Force Atomique

| | |
|---|------------|
| 1 Introduction..... | 211 |
| 2 Instrumentation..... | 212 |
| 2.1 Le levier..... | 212 |
| 2.2 La pointe..... | 213 |
| 2.3 La tête optique..... | 214 |
| 2.4 La céramique piézoélectrique..... | 214 |
| 3 Le mode contact..... | 215 |
| 3.1 Le mode à déflexion constante..... | 216 |
| 3.2 Le mode à hauteur constante..... | 216 |
| 3.3 Les courbes de force..... | 216 |
| 4 Le mode vibrant..... | 218 |
| 4.1 Introduction et fonctionnement..... | 218 |
| 4.2. Informations originales accessibles par le mode vibrant..... | 218 |
| 4.3 Comparaison : mode contact / mode vibrant..... | 219 |
| 5 Perturbations de l'information recueillie..... | 220 |
| 5.1 Perturbations induites par la pointe..... | 220 |
| 5.2 Perturbations induites par la céramique piézoélectrique..... | 221 |
| 5.3 Perturbations induites par les photodiodes..... | 221 |

1 Introduction

La conception d'un microscope à force atomique (AFM) part de l'observation suivante : lorsque la pointe d'un tel microscope sonde une surface, les distances de travail (de l'ordre de l'angström) sont telles que des forces non négligeables s'exercent entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. Un dispositif capable d'amplifier les variations locales de ces forces au cours du balayage devrait permettre **une cartographie de force à l'échelle atomique, révélatrice de la topographie de surface**. Le dispositif amplificateur le plus simple est un levier dont la pointe est solidaire.

C'est sur ces considérations simples qu'est naît l'idée du microscope à force atomique : fabriquer un **profilomètre à très haute résolution**. Le succès qui en suivit la réalisation fut immédiat. Les avantages sont énormes puisque l'on peut analyser tout type de matériau, et le plus souvent à l'air (il existe maintenant des microscopes fonctionnant en ultra-vide, si l'étude l'impose). Les cartographies des forces peuvent être obtenues à l'échelle atomique si l'état de la surface le permet (surfaces peu rugueuses). Les fenêtres d'analyse vont de la fraction de nanomètre jusqu'à des dizaines de micromètres, ce qui permet d'avoir une vision à l'échelle mésoscopique d'une surface.

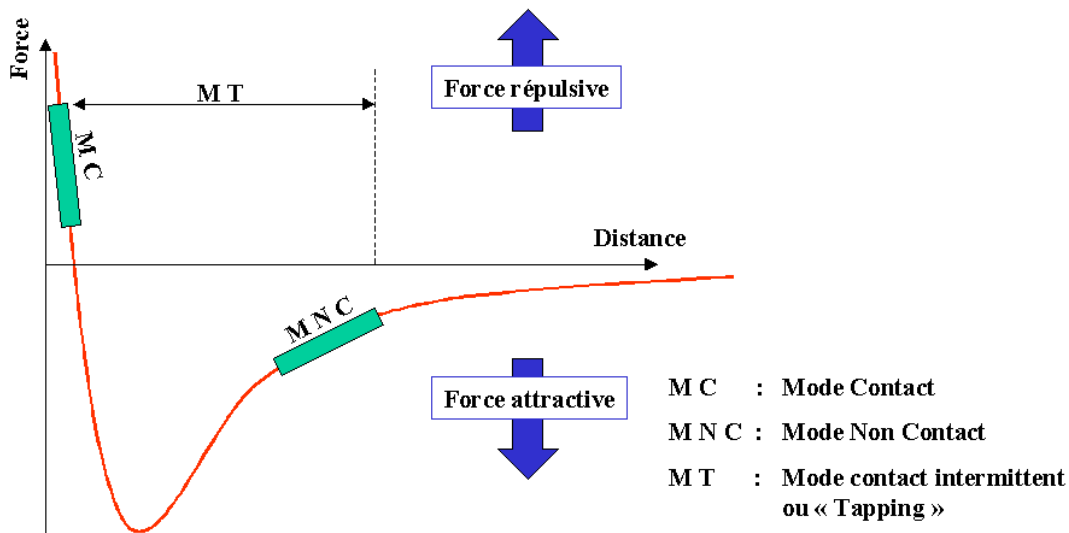


Figure 1. Les trois modes principaux de fonctionnement sont associés à deux domaines d'interactions pointe-échantillon différents.

Le principe de la microscopie champ proche est le suivant : le levier sur lequel la pointe est fixée va se rapprocher très près de la surface à étudier (de l'ordre du nanomètre) et va donc être soumis tout d'abord à des forces attractives, puis répulsives. La Figure 1 montre l'évolution de la force d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance les séparant (potentiel de Lehnard-Jones). A partir de cette évolution nous relevons 3 modes principaux de fonctionnement, associés à 2 domaines d'interactions pointe-échantillon différents : le **mode contact**, le **mode non-contact**, et le **mode contact intermittent (ou mode tapping)**.

2 Instrumentation

Les microscopes à sonde locale possèdent tous un certain nombre de caractéristiques communes. L'appareillage est typiquement constitué :

1. d'une **pointe** très fine permettant une mesure locale,
2. d'un ressort de faible constante de raideur (**levier**) sur lequel est accrochée la pointe,
3. d'une méthode de détection de la **déflexion du ressort**,
4. d'un système mécanique permettant de **déplacer l'échantillon par rapport à la pointe**. Ce sont en fait des éléments piézoélectriques de haute précision qui assurent le mouvement en z et le balayage en x et y de l'échantillon.
5. d'un système de rétroaction, soit pour maintenir la force d'interaction constante ou bien pour fixer la position de l'échantillon en z. C'est une **boucle d'asservissement**.
6. d'une **isolation des vibrations extérieures**. L'appareillage peut être suspendu par des ressorts ou posé sur un socle en caoutchouc. Un autre moyen d'isoler le microscope des vibrations du bâtiment est de le placer sur une table montée sur coussins d'air.
7. d'un ordinateur pour **acquérir les mesures et les convertir en images**.

2.1 Le levier

Les leviers sont commercialisés avec différentes longueurs et formes (poutre et trapèze). Leurs constantes de raideurs varient entre 0.01 et 50 N/m. **La forme de la pointe et la constante de raideur K** du cantilever sont des paramètres importants pour les mesures d'AFM. La constante de raideur K du cantilever rectangulaire est exprimée par la relation :

$$K = \frac{wEt^3}{4L^3} \quad (1)$$

où E est le module d'élasticité (en N.m⁻²), w la largeur, L la longueur et t l'épaisseur.

La constante de raideur K dépend fortement de l'épaisseur de la pointe, laquelle est plus facile à mesurer que w et t.

2.2 La pointe

La forme et la taille de la pointe sont des paramètres essentiels pour la microscopie à force atomique. Afin que l'analyse se fasse localement à l'échelle atomique, il faut que la pointe soit la plus fine possible. **Le rayon de courbure à son extrémité doit être le plus petit possible.** Pour des études en mode non-contact, les forces sont à longue portée et les atomes d'une grande partie de la pointe contribuent à la force d'interaction. Tandis que s'il y a contact entre la sonde et la surface, on peut penser que seule la structure à l'extrémité de la pointe joue un rôle important dans les mécanismes d'interaction.

Sur la Figure 2 et la Figure 3 des pointes en nitrure de silicium Si₃N₄ ou en silicium cristallin sont montées sur leur bras métallique très mince appelé levier. L'extrémité de cette pointe peut être modélisée par une sphère de rayon de courbure compris entre 2 et 50 nm. Le levier, assimilable à un ressort de faible raideur (0,01 à 50 N/m), est fixé à sa base sur une plaquette de mica assurant la rigidité de l'ensemble.

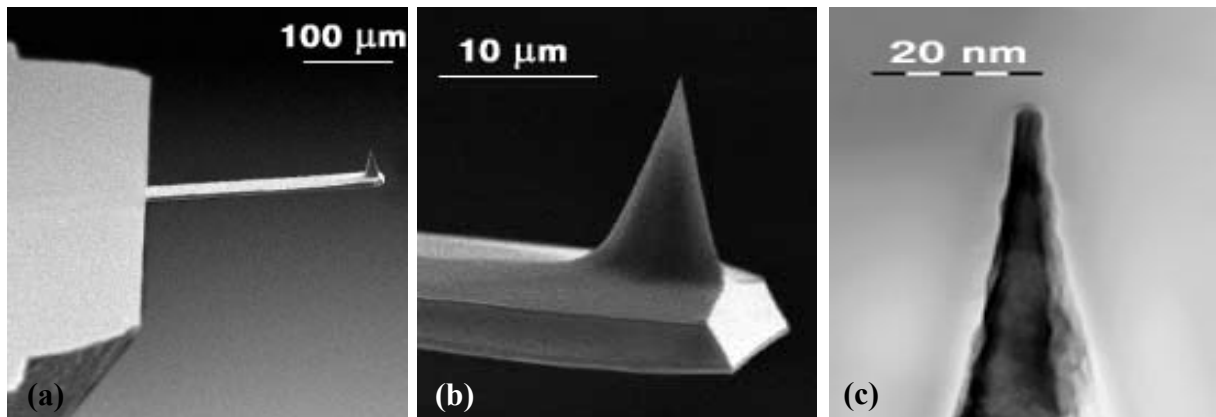


Figure 2. Images de microscopie électronique à balayage : (a) d'un exemple de levier utilisé en mode contact intermittent ; (b) et (c) de la poutre à l'extrémité de la pointe.

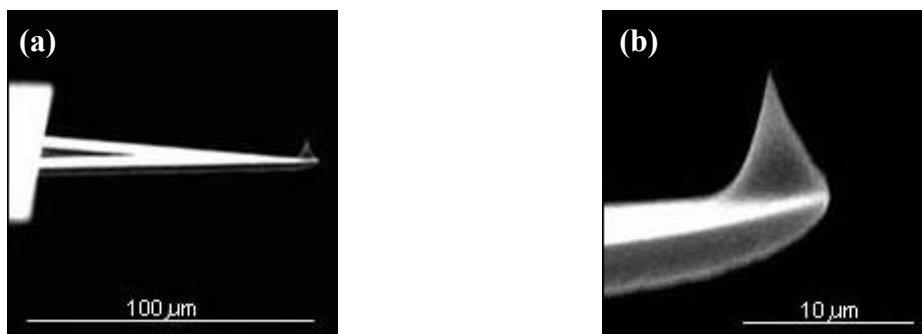


Figure 3. Images de microscopie électronique à balayage : (a) de levier utilisé en mode contact, (b) de l'extrémité du levier avec sa pointe.

2.3 La tête optique

La tête optique est le système permettant de **détecter la déflexion du ressort**. Ce système se compose d'une diode laser, d'un miroir et d'une cellule photoélectrique. Cette cellule photoélectrique (photodétecteur) formée de quatre photodiodes permet de recueillir les déflexions du levier (cf. Figure 4).

Un réglage précis permet de focaliser le faisceau laser, issu de la diode, sur l'extrémité du cantilever, qui est recouvert d'une fine couche réfléchissante. Ce dépôt réfléchit le faisceau vers les quatre photodiodes *via* le miroir. Comme les déflexions du levier sont les plus importantes à son extrémité, il est primordial d'optimiser le réglage du faisceau afin d'obtenir une sensibilité maximale.

En fonction de la rugosité de la surface différentes déflexions du levier seront observées : il sera défléchi vers le haut si la surface présente des bosses, et vers le bas si elle présente des creux. **Ces déflexions du cantilever provoquent des déviations du faisceau laser réfléchi**, ce qui se traduit par des différences d'éclairement entre les photodiodes. Elles sont alors converties en différence de tension, puis en unités de longueur après de délicats réglages de calibrages. Une topographie de la surface peut ainsi être réalisée.

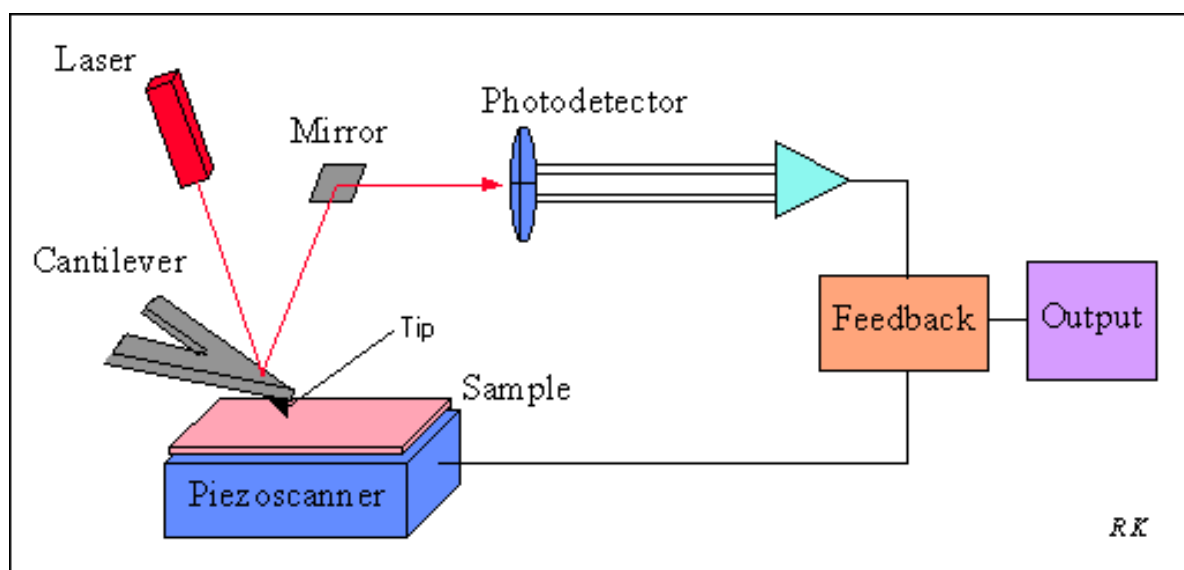


Figure 4. Schéma de principe du système de détection de la déflexion du ressort.

2.4 La céramique piézoélectrique

Le déplacement de la pointe ou de l'échantillon est réalisé par un système piézoélectrique qui assure des microdéplacements inférieurs au dixième d'angström, latéralement et verticalement. Dans les appareils commerciaux, on trouve la forme en tube. Un tube est composé de 5 parties séparées les unes des autres par des couches isolantes. Chaque partie, recouverte d'un matériau conducteur, est reliée par des connexions électriques à un générateur de tension. En appliquant une tension à une des électrodes, la partie

correspondante du tube a une dilatation perpendiculaire. Ainsi **le déplacement latéral X Y est obtenu par contrôle des tensions appliquées aux électrodes** disposées à 90° l'une de l'autre.

Le matériau actuellement utilisé dans les systèmes à champ proche est le PZT (Plomb-Zirconium-Titane), dont les propriétés diffèrent suivant les concentrations de plomb, de zirconium, de titane et d'additifs ajoutés. Ces matériaux piézoélectriques permettent des déplacements très faibles, inférieurs à l'angström, mais ils présentent néanmoins des inconvénients importants, notamment leur hystérèse lors d'un balayage aller et retour, qui peut atteindre jusqu'à 10% de la distance balayée. C'est pourquoi d'autres matériaux peuvent être utilisés, comme le PMN (Plomb-Magnésium-Nobium) ou le PLZT (Plomb-Lanthane-Zircone-Titane) qui présenterait la plus faible hystérèse.

Le scanner piézoélectrique, caractérisé par les débattements en X-Y et Z, est fabriqué par frittage permettant d'obtenir un solide polycristallin, dont les dimensions changent lors de l'application d'une tension. Chaque cristal dans un matériau piézoélectrique possède un moment dipolaire. Celui-ci provoque un mouvement du cristal en réponse à l'application d'une tension. C'est ainsi qu'après la mise en forme par frittage, les moments dipolaires du scanner doivent être alignés par une procédure appelée «poling». Le traitement consiste à chauffer le scanner jusqu'à 200°C pour libérer les dipôles, et à appliquer une tension continue pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la plupart des dipôles deviennent alignés. Le scanner est ensuite refroidi pour geler les dipôles dans cet état d'alignement.

Ainsi, avant de chauffer un échantillon, il faut impérativement isoler thermiquement le scanner (la température de Curie pour les matériaux PZT est proche de 150°C) afin de préserver la calibration et les caractéristiques du scanner.

Un autre inconvénient est le fait que **les tubes piézoélectriques ne présentent pas une relation linéaire entre le déplacement et le voltage appliqué**. Ainsi, lors de balayages supérieurs au μm , il est nécessaire de corriger cet effet, alors que pour la résolution atomique, c'est à dire au plus sur 400 Å, on peut considérer qu'il n'y a pas de problème de linéarité.

3 Le mode contact

Lorsque la pointe se rapproche de la surface, les nuages électroniques des atomes composant la pointe appuie progressivement sur les nuages électroniques des atomes situés en surface de la zone analysée : l'interaction entre ces nuages crée une **force répulsive**.

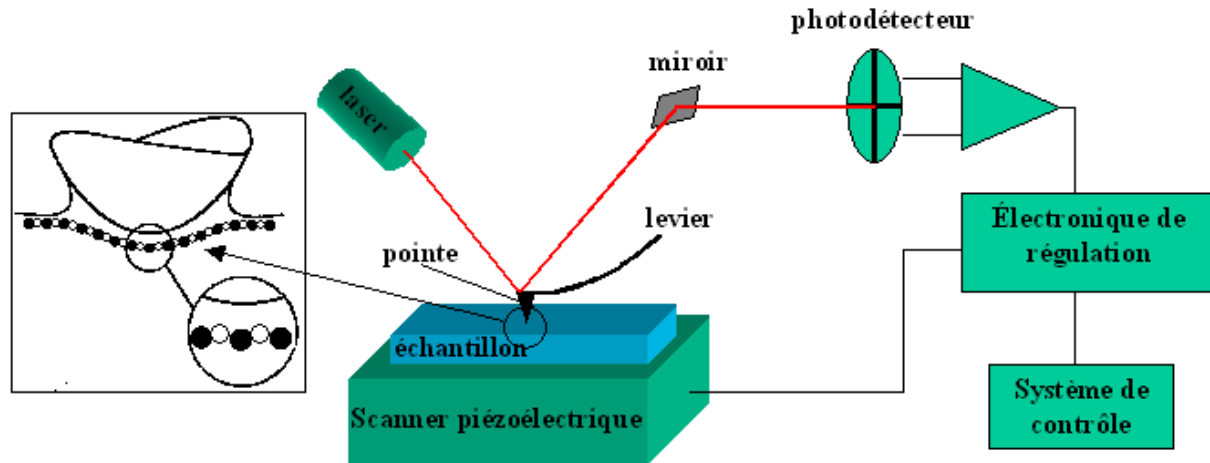


Figure 5. Schéma de principe du microscope fonctionnant en mode tapping.

Ces forces répulsives s'expriment pour de très faibles distances interatomiques, elles sont donc très sensibles aux variations de distance entre la pointe et l'échantillon. Les variations des forces de répulsion imposées par le relief sont alors exploitées pour enregistrer des images. **Le contraste observé s'identifie donc à la représentation de la densité électronique de la surface étudiée.** Il existe différents modes de fonctionnement en mode contact :

3.1 Le mode à déflexion constante

Lors du balayage de la pointe sur la surface, la déflexion du ressort est maintenue constante grâce à la boucle d'asservissement. La pointe suit une **trajectoire d'« isoforces »**. Ainsi lorsqu'un obstacle apparaît sur la surface, la boucle de régulation commande le déplacement du tube piézoélectrique dans la direction z. La valeur de ce déplacement correspond exactement à la distance qui doit être appliquée pour garder la flexion du ressort constante. Les images ainsi formées donnent des informations sur la **topographie des surfaces**.

3.2 Le mode à hauteur constante

Ce mode de fonctionnement est caractérisé par la mesure directe des variations de flexion de la lame de ressort. A partir de ces mesures, il est possible de déterminer les forces qu'exerce la surface sur la pointe à l'aide de l'équation $F = c \cdot \Delta z$. Le contraste des images résultantes est représentatif des **variations de forces relatives aux interactions pointe – surface**.

3.3 Les courbes de force

Ces courbes sont obtenues par soustraction de la déflexion du cantilever (ΔD) par rapport à sa position d'équilibre ($\Delta D=0$) et ceci en fonction de la position Z de l'échantillon. La courbe de force est alors obtenue en convertissant le déplacement du cantilever en force à l'aide de la relation :

$$F = K \cdot \Delta D$$

où K est la constante de raideur du cantilever libre. La force totale F sera donc dominée par les interactions répulsives dans la région de $\Delta D > 0$ (compression du cantilever ; $F > 0$), et attractives dans la région de $\Delta D < 0$ (extension du cantilever ; $F < 0$).

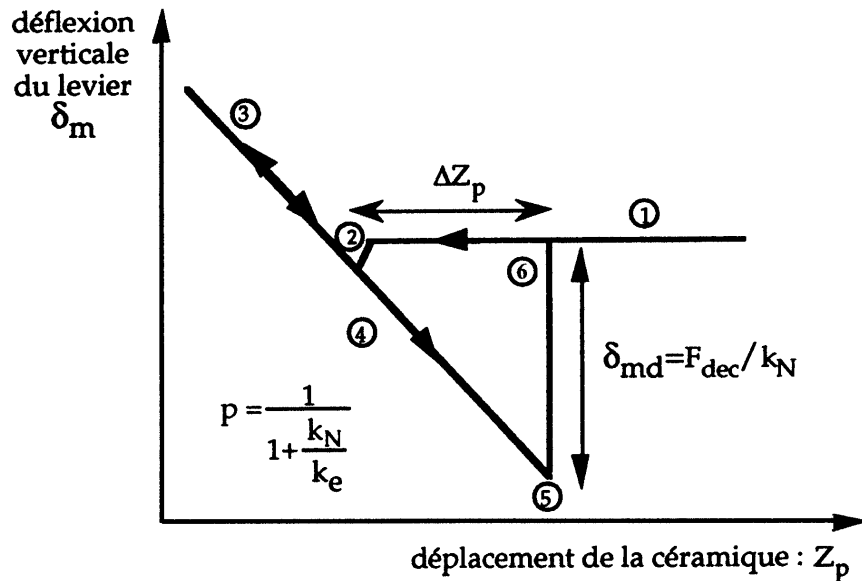


Figure 6. Détail d'une courbe de déflexion en mode contact.

Si l'on représente la déflexion verticale du levier en fonction du déplacement de la céramique, on obtient le graphique de la Figure 6 :

- ① La céramique rapproche l'échantillon de la pointe sans qu'il y ait d'interactions entre eux.
- ② Instabilité mécanique due aux interactions attractives Van der Waals entraînant le plongeon de la pointe sur l'échantillon.
- ③ La céramique poursuit sa montée et le cantilever est fortement défléchi vers le haut.
- ④ La céramique descend et entraîne le cantilever, qui passe d'un état comprimé à un état d'extension. La pointe suit le mouvement sans décoller car elle est reliée à la surface par des forces d'adhésion et de capillarité.
- ⑤ La céramique continue de descendre. Seules les forces d'adhésion et de capillarité maintiennent la pointe en contact avec la surface.
- ⑥ Le contact pointe – surface devient instable et entraîne une rupture totale du contact : la pointe décolle et revient à son état d'équilibre.

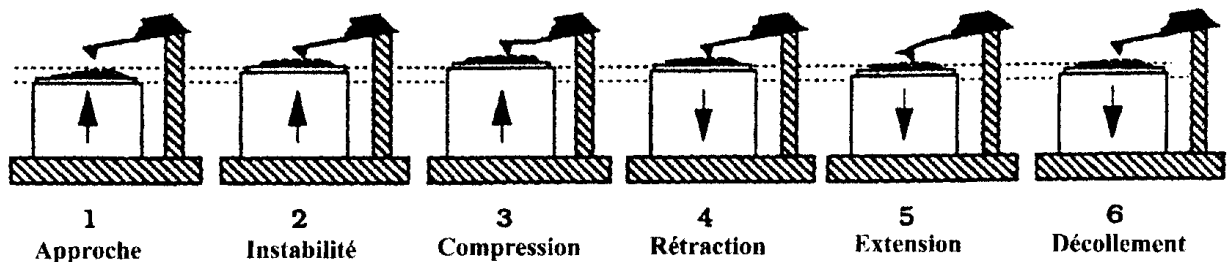


Figure 7. Positions successives de la céramique correspondant à la courbe de déflexion de la Figure 6.

4 Le mode vibrant

4.1 Introduction et fonctionnement

Dans les conditions opératoires du mode contact, les forces sont relativement importantes, et rendent difficiles les études de **matériaux mous**. Les forces exercées par la pointe sur des surfaces organiques doivent être les plus faibles possibles, afin de ne pas déformer la structure des films en déplaçant les molécules avec la pointe. L'AFM en mode contact intermittent (appelé aussi **mode vibrant** ou encore **mode tapping**) évite de tels effets. Dans ce mode de fonctionnement, la surface est imagée en faisant osciller le cantilever soit exactement, soit près, de sa fréquence de résonance. La fréquence de résonance est propre à chaque levier car elle dépend, entre autres, de la géométrie et de la masse de celui-ci. Typiquement, les fréquences d'oscillations sont de quelques dizaines de kHz à quelques centaines de kHz. L'oscillation du ressort est obtenue au moyen d'un piézoélectrique bimorphe (cf. Figure 8).

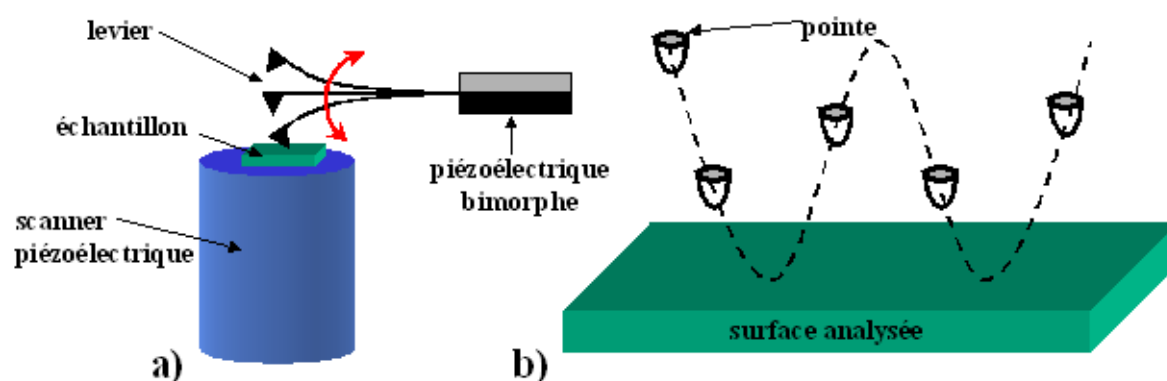


Figure 8. Schéma de principe du microscope fonctionnant en mode tapping.

Le gradient des forces de van der Waals, dues à l'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon, modifie alors la constante de force effective, la réponse en fréquence et l'amplitude d'oscillation du ressort. Suivant le mode de détection, on mesure soit la modification d'amplitude d'oscillation à une fréquence donnée (technique de **modulation d'amplitude**), soit le déplacement de la fréquence de résonance (technique de **modulation de fréquence**). C'est la technique de modulation d'amplitude qui est plus communément utilisée. Cette variation d'amplitude (ou de fréquence, suivant la technique utilisée) pourra être utilisée dans la boucle d'asservissement pour suivre le relief (**topographie**) de la surface de l'échantillon. Pour que les variations de l'amplitude ou de la fréquence soient mesurables, il faut que l'écart entre la pointe et la surface soit d'environ 100 Å car les forces de van der Waals sont très faibles et décroissent rapidement avec la distance. De ce fait, les distances de fonctionnement pointe-surface sont bien plus grandes dans ce mode qu'en mode contact. La résolution latérale est relativement faible, elle est typiquement d'une centaine d'angströms.

4.2. Informations originales accessibles par le mode vibrant

Au-delà de la topographie, la technique de **détection de phase** permet d'accéder directement à la nature des couches étudiées. Pour cela, il faut disposer d'un module de détection de phase. Le fonctionnement de ce mode réside dans la détection, par les photodiodes, d'un

retard de phase du signal de réponse de vibration du levier par rapport au signal d'excitation de ce dernier (cf. Figure 9a). Ce déphasage est très sensible aux propriétés du matériau étudié, comme l'adhésion ou la viscosité (cf. Figure 9b). L'**image topographique** et l'**image en phase** peuvent être prises simultanément, ce qui permet alors d'aller au-delà de la topographie et d'obtenir des informations physiques sur la couche étudiée.

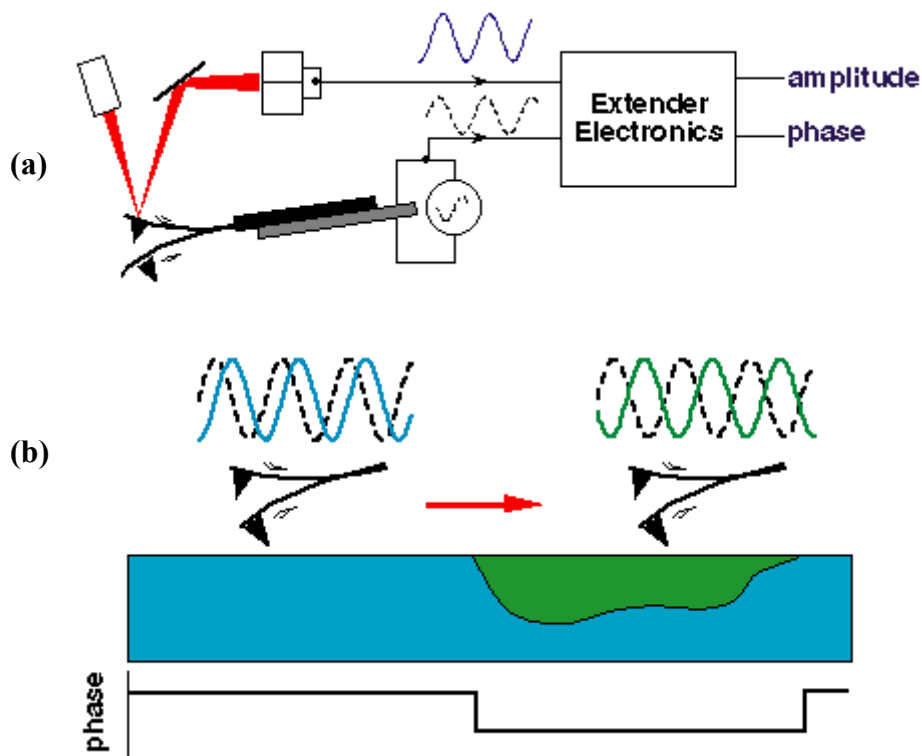


Figure 9. Principe de fonctionnement en mode vibrant avec détection de phase. (a) Schéma de la tête optique avec son système de détection de retard de phase. (b) Le passage de la pointe sur une zone de l'échantillon adhérent plus fortement entraîne une augmentation du retard de phase.

4.3 Comparaison : mode contact / mode vibrant

Le **mode contact** conduit à des images de surface bien résolues de nombreux matériaux inorganiques et organiques. Ceci s'explique par la taille de la pointe : malgré les grandes forces appliquées et la large zone de contact de la pointe sur l'échantillon, tous les atomes de la pointe ne contribuent pas également à la force répulsive entre la pointe et l'échantillon. Cette technique peut ainsi conduire à la **détection d'un contraste de résolution atomique**. Ce mode nous donne des informations diverses et nous permet, en particulier :

- **De donner une image de la surface** : cette technique permet d'obtenir une image de la surface du matériau sondé dans une grande gamme d'échelle (du micromètre au nanomètre). Ces images donnent accès à la topographie de la surface, à sa rugosité et éventuellement à sa structure moléculaire.
- **D'étudier des propriétés physiques du contact pointe-surface** : par l'intermédiaire des « courbes de force » nous pouvons remonter aux propriétés physiques du contact pointe-surface, notamment aux forces de décollement et d'adhésion.

- **D'étudier la tribologie** : ce mode offre également la possibilité d'étudier des phénomènes de frottement (friction, torsion) entre la pointe et la surface à l'échelle nanométrique.

Le mode contact intermittent permet :

- **D'éviter la détérioration** de la surface d'échantillons fragiles. En effet, en mode contact, des forces de tension de surface capturent la pointe et l'attirent vers l'échantillon. Les forces appliquées sur la surface sont alors de l'ordre de quelques nanonewtons, ce qui suffit à détruire ou endommager certains échantillons. Dans le mode contact intermittent, le contrôle précis de l'amplitude des oscillations du cantilever en fonction de la distance pointe-surface permet de minimiser les forces appliquées par la pointe sur l'échantillon et tendre vers la fraction d'un nanonewton, ce qui est significativement plus faible que celles qui sont rencontrées en mode contact.
- **D'obtenir des informations topographiques de la surface**, basées sur l'analyse des images enregistrées à amplitude constante.
- **D'obtenir des informations physiques de la surface**. La zone étudiée d'un échantillon peut contenir des informations diverses, telles que la viscosité, l'adhésion, etc. La détection de phase permet d'observer des variations de ces propriétés.

5 Perturbations de l'information recueillie

5.1 Perturbations induites par la pointe

La pointe est l'un des éléments les plus importants du microscope à force atomique car c'est elle qui réagit à la structure de la surface analysée. **Sa forme géométrique** influence fortement la nature des images de surface obtenues, et peut introduire de grandes différences entre la topographie visualisée et la topographie réelle. A titre d'exemple, la Figure 10 met en évidence l'effet d'une pointe déformant la géométrie de la surface.

Cependant, compte tenu de la taille de la pointe, une connaissance exacte de sa forme est actuellement impossible (elles possèdent tout de même un rayon de courbure garantie à 10 nm). Afin d'évaluer la forme et la taille des pointes, de nombreuses techniques basées sur des surfaces modèles ont été étudiées ces dernières années.

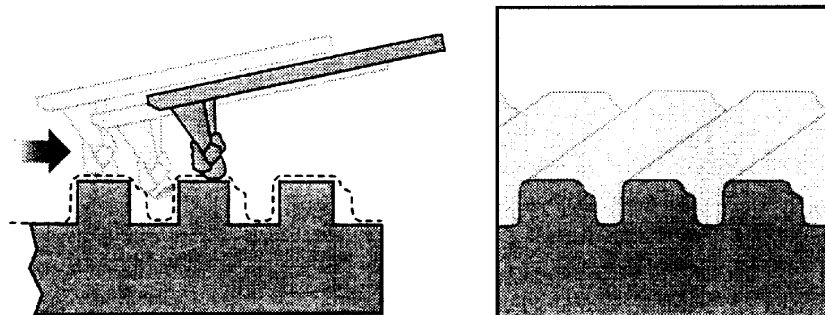


Figure 10. Perturbations induites sous l'effet d'une pointe multiple : (a) topographie réelle ; (b) topographie visualisée.

5.2 Perturbations induites par la céramique piézoélectrique

La relation entre le déplacement théorique et le déplacement vertical réel de la céramique piézoélectrique formant le « scanner » n'est pas linéaire. En effet, cette céramique piézoélectrique présente une réponse sous forme d'**hystérèse** lorsqu'elle se déplace verticalement vers le haut (extension) puis vers le bas (rétraction). En plus des phénomènes de non-linéarité et d'hystérèse, la céramique est soumise à un phénomène de **dérive verticale** dans le temps. Afin de limiter cet effet, il convient de réaliser un « préchauffage » du scanner.

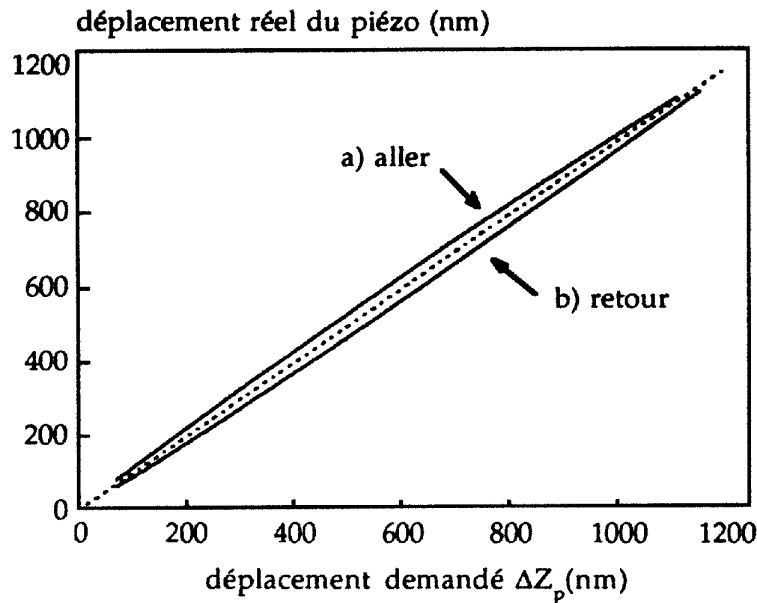


Figure 11. Non-linéarité de la réponse d'un scanner piézoélectrique.

5.3 Perturbations induites par les photodiodes

La cellule photoélectrique est composée de quatre photodiodes : Q_1 et Q_2 (celles du haut), Q_3 et Q_4 (celles du bas), dont chacune présente une tension électrique proportionnelle à la surface éclairée. Une déflexion du levier entraîne un déplacement du faisceau réfléchi sur les photodiodes, ce qui provoque une variation d'éclairement entre elles (cf. Figure 12), et donc une variation de tension. Ce dispositif de détection permet de mesurer les déflexions verticales et latérales du cantilever.

La différence d'éclairement entre $Q_1 + Q_2$ et $Q_3 + Q_4$ donne le signal de déflexion verticale, alors que la différence d'éclairement entre $Q_1 + Q_3$ et $Q_2 + Q_4$ fournit le signal de torsion latérale. Afin de mesurer correctement les déviations du faisceau lumineux, il faut que les quatre photodiodes soient parfaitement alignées par rapport à l'axe du levier. Un alignement parfait des photodiodes est réalisé lorsque les deux conditions suivantes sont satisfaites : **les tensions $(Q_1 + Q_2) - (Q_3 + Q_4)$ et $(Q_1 + Q_3) - (Q_2 + Q_4)$ sont nulles.**

La dynamique du système de détection est comprise entre -10 et 10 volts, cependant la réponse des photodiodes n'est linéaire qu'entre ± 3 volts.

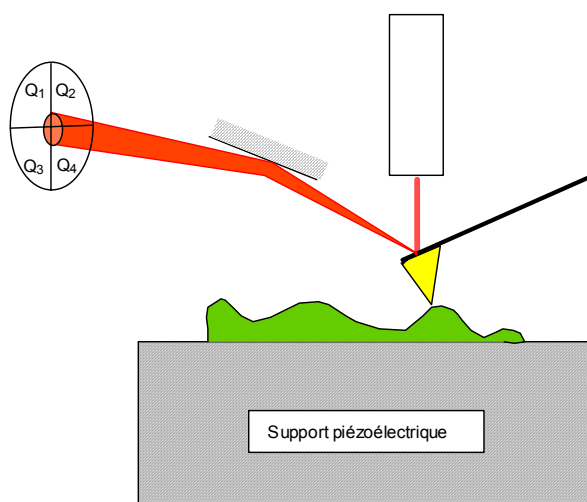


Figure 12. Schéma de la cellule photoélectrique, composée de quatre photodiodes Q₁, Q₂, Q₃ et Q₄.

Annexe G

Caractérisation de la porosité par adsorption de gaz

| | |
|--|-----|
| 1 Adsorption de gaz | 223 |
| 1.1 Généralités sur l'adsorption de gaz | 223 |
| 1.2 Physisorption et chimisorption | 226 |
| 1.3 Chaleur d'adsorption et énergie d'activation | 228 |
| 2 Les isothermes d'adsorption | 229 |
| 2.1 Forme de l'isotherme | 229 |
| 2.2 L'adsorption en monocouche | 230 |
| 2.3 L'adsorption en multicouches | 231 |
| 2.4 Equation B.E.T. et formes d'isothermes | 233 |
| 2.5 Condensation capillaire | 234 |
| 3 Mesures de surfaces par adsorption de gaz | 235 |
| 3.1 La méthode B.E.T. | 235 |
| 3.2 La méthode Harkins-Jura | 236 |
| 3.3 La méthode de la « courbe-t » | 237 |
| 3.4 Mesure de la quantité de gaz adsorbé | 238 |
| 4 Porosité | 239 |
| 4.1 Porosité totale | 239 |
| 4.2. Forme géométrique | 239 |
| 4.3 Rayon moyen des pores | 239 |
| 4.4 Distribution des dimensions des pores | 240 |
| 5 Analyse porale par adsorption | 240 |
| 5.1 Hystérèse des isothermes d'adsorption / désorption | 240 |
| 5.2 Volume poreux total et rayon moyen des pores | 242 |
| 5.3 La méthode B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda) | 242 |
| 5.4 La méthode MP (Micro Pore Analysis) | 244 |

1 Adsorption de gaz

1.1 Généralités sur l'adsorption de gaz

Considérons un solide et une phase gazeuse obéissant à la loi des gaz parfaits. L'énergie cinétique des molécules gazeuses est uniquement fonction de la température et la fréquence v des chocs à la surface du solide est, elle, fonction de P et de T :

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2} kT \quad (1)$$

$$v = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (2)$$

Pour l'oxygène à température ambiante sous une pression de 1 Pa, la fréquence de collision est $\approx 4,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans un métal, il y a environ 10^{15} atomes par cm^2 de surface et, dans ces conditions, **chaque atome reçoit plus de 4 000 chocs par seconde**.

Considérons à présent une molécule gazeuse s'approchant de la surface. On prend comme référence de l'énergie potentielle celle d'une molécule de même nature, placée à une distance infinie de la surface. L'énergie en fonction de la distance z à la surface est donnée par le diagramme ci-dessous :

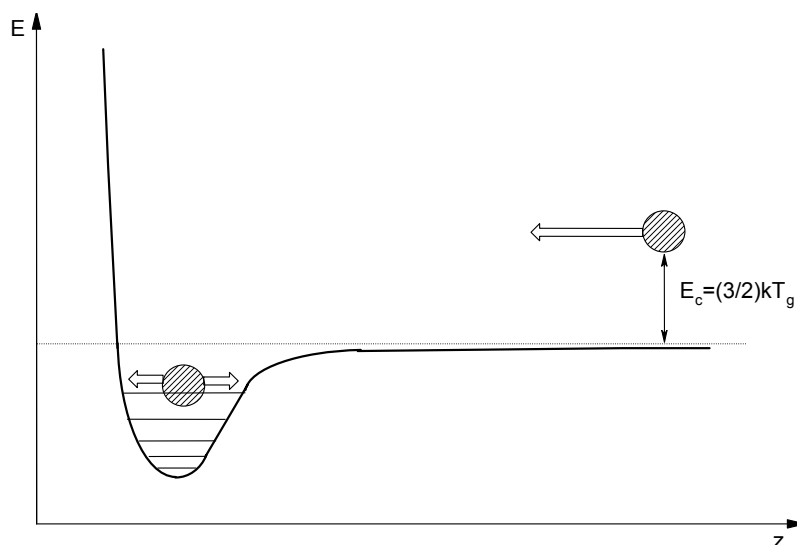


Figure 1. Diagramme d'énergie potentielle d'une molécule s'approchant d'une surface. La référence des énergies est figurée en pointillés.

Tant que le choc n'a pas eu lieu, l'énergie potentielle de la molécule reste nulle et son énergie cinétique, liée à la vitesse, reste constante. A proximité de la surface, la combinaison des forces d'attraction et de répulsion aboutit à la formation d'un **puits de potentiel**. Lorsque la molécule arrive dans cette zone, elle est tout d'abord accélérée par les forces d'attraction, puis ralentie par les forces de répulsion. Quand les atmosphères électroniques de la molécule et des atomes de surface s'interpénètrent, les **forces de répulsion** deviennent considérables, et l'énergie potentielle de la molécule augmente très rapidement. Au cours de ce processus, elle perd une partie de son énergie qui est transférée au solide sous la forme d'une onde de choc (vibrations des phonons du solide).

- Si la molécule a perdu une petite partie de son énergie, elle repart simplement avec une vitesse inférieure et une trajectoire éventuellement modifiée.
- Si elle **transfère au solide une énergie supérieure à son énergie cinétique**, elle restera piégée dans le puits de potentiel. Elle y restera un certain temps, jusqu'à ce que les vibrations du réseau, ou un choc avec une autre molécule, lui fournissent une énergie suffisante pour en sortir.

Signalons que, même si la molécule a perdu toute son énergie cinétique selon la direction z , elle pourra garder une énergie cinétique importante dans le plan de la surface, énergie qu'elle pourra perdre progressivement.

Pour compléter la description sommaire qui précède, il faut tenir compte des faits suivants :

- Dans le plan de la surface, le potentiel n'est pas constant car la surface est formée d'atomes : il existe des minima et des maxima de potentiel. Ils correspondent à des sites d'adsorption (minima), séparés par des maxima que la molécule devra franchir pour passer dans un site voisin. L'amplitude de ces maxima est en général bien plus faible que l'énergie nécessaire pour désorber une molécule (cf. Figure 2). Si **les variations de potentiel dans le plan de la surface sont faibles**, la notion de site d'adsorption s'estompe.

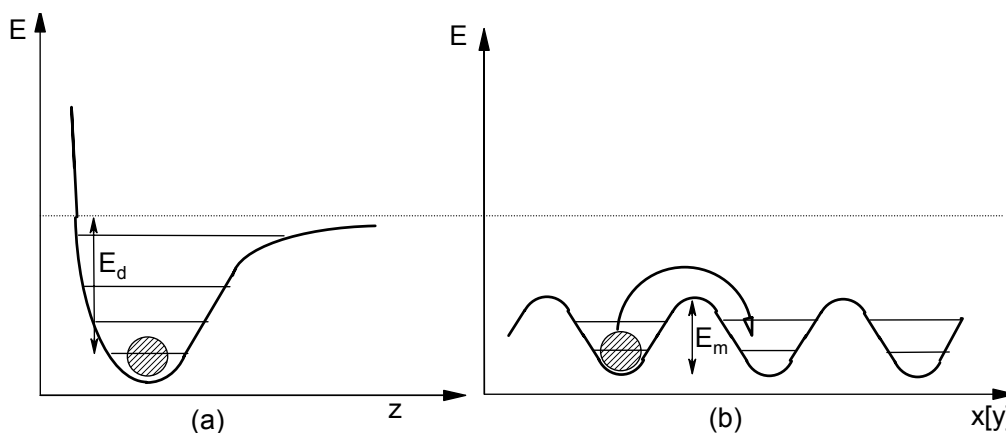


Figure 2. Variations de l'énergie potentielle (a) suivant la direction z (b) suivant la direction x ou y . La référence des énergies est représentée en pointillés. L'énergie nécessaire à la désorption, E_d , est inférieure à l'énergie de migration, E_m .

- Les **surfaces réelles sont le plus souvent hétérogènes** (différents types d'atomes, différents types de faces cristallines, défauts de surface, etc.) et la profondeur des puits de potentiel peut varier considérablement (cf. Figure 3). Lorsqu'une molécule s'adsorbe, elle ne se loge pas obligatoirement dans le puits le plus profond (qui correspond à l'équilibre). Mais comme elle peut migrer en surface, elle finit par s'y adsorber.
- Au sein de la phase adsorbée, les distances entre molécules sont nettement inférieures aux distances intermoléculaires moyennes dans la phase gazeuse, surtout quand le taux de recouvrement est élevé. Les distances intermoléculaires sont alors plus **voisines de celles qui existent dans une phase condensée**. Il y aura des interactions latérales entre molécules adsorbées (cf. Figure 4). Celles-ci, comme précédemment, vont entraîner une diminution de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement.

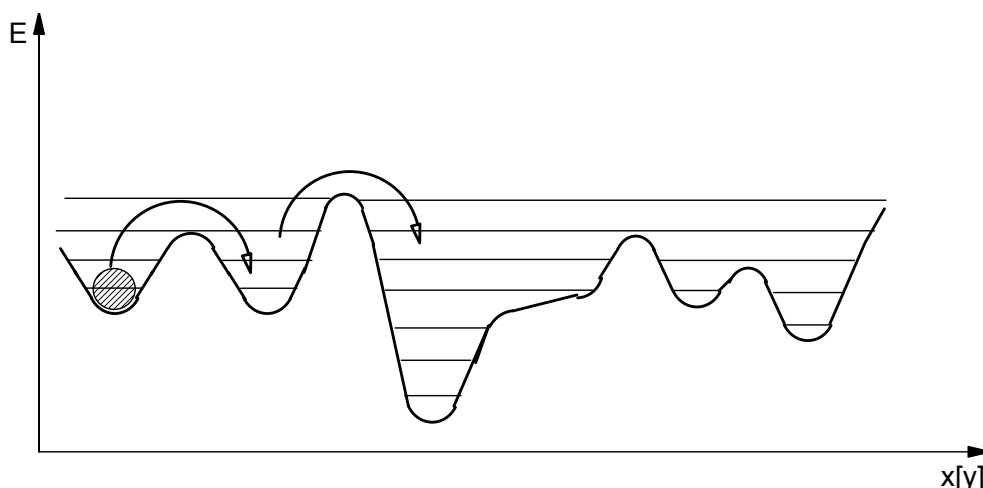


Figure 3. Variations de l'énergie potentielle suivant x ou y . La référence des énergies est représentée en pointillés. La profondeur des puits de potentiel peut varier fortement du fait de l'hétérogénéité de la surface.

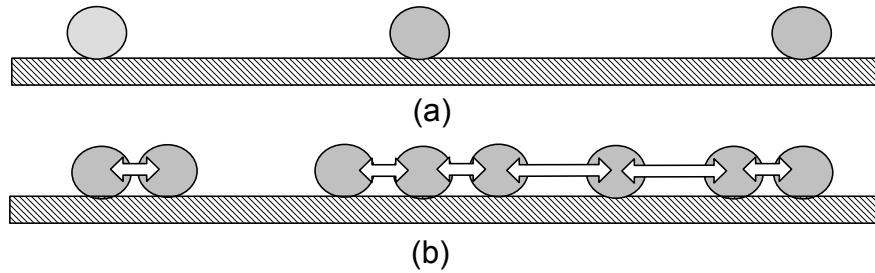


Figure 4. Schématisation de la surface : (a) à faible taux de recouvrement, (b) à un taux de recouvrement plus élevé. Dans ce dernier cas, des interactions latérales entre molécules adsorbées s'établissent.

- Une molécule peut venir frapper soit une surface nue, soit une surface déjà recouverte par une couche d'adsorbat. Au niveau de la surface recouverte, il existe un potentiel analogue à celui de la surface nue, mais avec une énergie d'interaction sensiblement plus faible puisque le potentiel est voisin de celui qui existe dans l'adsorbat liquide (cf. Figure 5). L'**adsorption en multicouches** est possible mais ne se produira que dans les **conditions proches de la liquéfaction**, c'est-à-dire à des pressions voisines de la pression saturante à la température considérée.

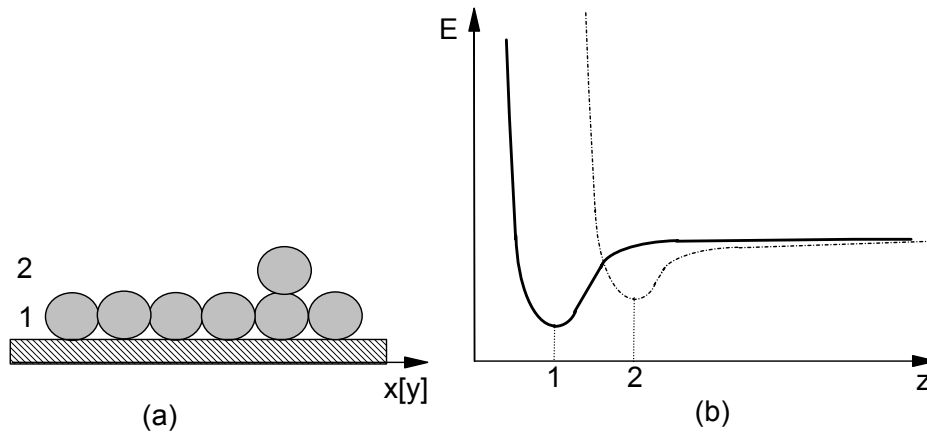


Figure 5. Adsorption multicouches : (a) Schématisation de la surface avec adsorption d'une molécule gazeuse sur une surface déjà recouverte. (b) L'énergie d'interaction est plus faible lors de l'adsorption sur une surface déjà recouverte.

1.2 Physisorption et chimisorption

La **physisorption** est assez bien décrite par le premier modèle utilisé au chapitre précédent (cf. Figure 6). Les molécules qui d'adsorbent suivent le trajet A→B (cf. Figure 6) et n'ont aucune barrière de potentiel à franchir : le processus sera non activé. La vitesse d'adsorption initiale V_a est proportionnelle à la fréquence de choc v , affectée d'un facteur C appelé coefficient de condensation qui traduit l'efficacité du choc :

$$V_{a \text{ initiale}} = v C = \frac{PC}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (3)$$

A l'opposé, la désorption d'une molécule suit le trajet B→A, ce qui nécessite toujours une activation. Il faut fournir à la molécule une énergie au moins égale à q_p : c'est la **chaleur d'adsorption** physique.

$$V_{\text{désorption}} = K_d \exp\left(\frac{-q_p}{RT}\right) \quad (4)$$

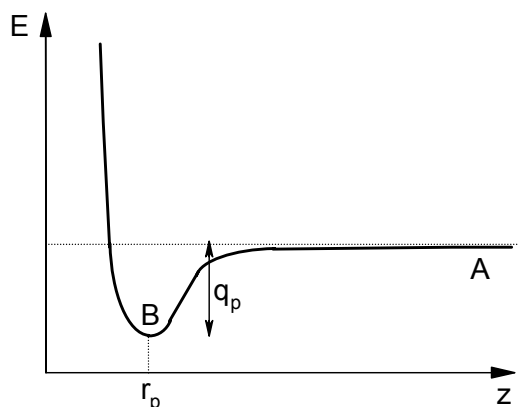


Figure 6. Physisorption : variation de l'énergie potentielle suivant z .

En ce qui concerne la **chimisorption**, la chaleur d'adsorption q_c est plus élevée que la chaleur q_p de physisorption. Les molécules ne s'adsorbent pas directement à l'équilibre, mais passent par un stade intermédiaire physisorbé qui est appelé état précurseur. Dans cet état, la molécule est plus éloignée de la surface et située dans un puits de potentiel moins profond que celui qui correspond à la stabilité maximale. Dans le cas de **gaz monoatomiques**, la chimisorption ne nécessite **aucune dissociation** de molécule, et la situation peut être représentée par les schémas de la Figure 7.

La barrière de potentiel E_a peut être faible et ne pas limiter la vitesse d'adsorption (cf. Figure 7a) ; celle-ci est alors, comme dans le cas de la physisorption, proportionnelle à la fréquence des chocs. Les molécules dans l'état précurseur passeront rapidement à l'état chimisorbé ou seront désorbées.

La barrière peut aussi être importante (cf. Figure 7b) et la vitesse d'adsorption contiendra un terme d'activation :

$$V_a = K_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

S'il s'agit d'un **gaz polyatomique dont la molécule doit être dissociée**, l'état de référence pour l'état précurseur physisorbé reste l'énergie de la molécule intacte à distance infinie, mais le niveau de référence du puits de chimisorption est l'énergie des fragments de la molécule à distance infinie de la surface. La différence entre ces deux références est l'énergie de dissociation d'une molécule libre. La Figure 8 illustre cette situation dans le cas d'une adsorption non activée (barrière faible entre état précurseur et état chimisorbé).

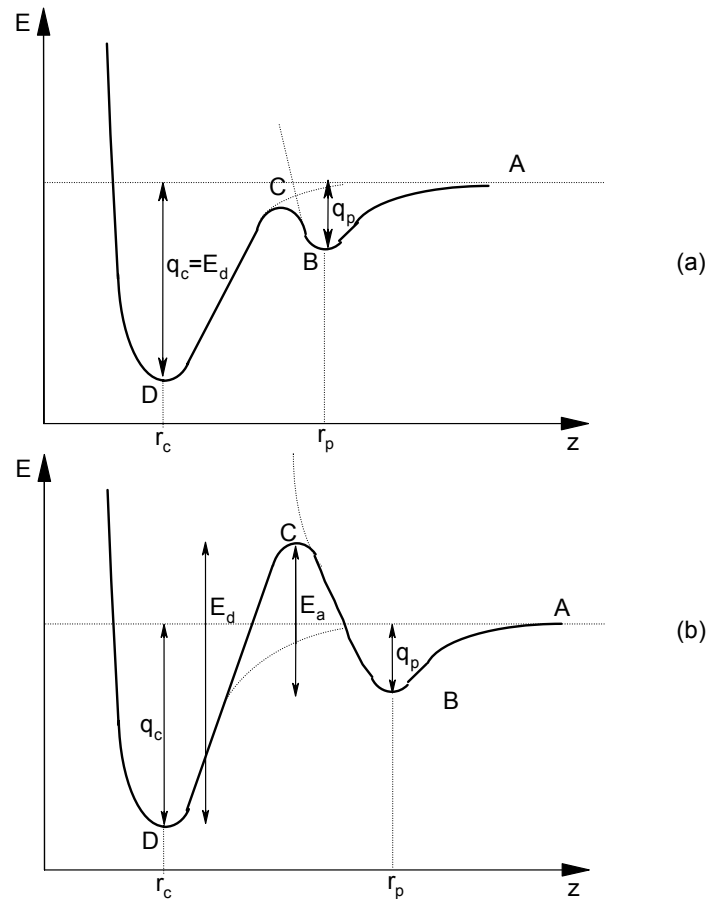


Figure 7. Processus de chimisorption : schématisation de l'énergie potentielle suivant z . (a) Cas d'une énergie d'activation faible. (b) Cas d'une énergie d'activation élevée.

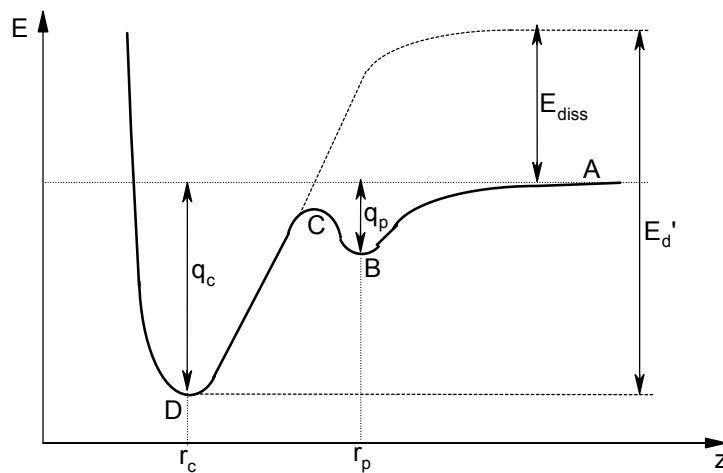


Figure 8. Chimisorption : cas d'une molécule polyatomique et d'une adsorption non activée.

1.3 Chaleur d'adsorption et énergie d'activation

Du fait de l'hétérogénéité des surfaces et des interactions latérales entre molécules adsorbées, nous avons vu que la chaleur d'adsorption diminue lorsque le taux de recouvrement θ de la surface augmente. On constate expérimentalement que l'énergie d'activation E_a suit l'évolution inverse. Ceci a une conséquence importante sur la mise à l'équilibre du système.

Considérons les **isobares d'adsorption physique et chimique** reliant les quantités adsorbées en fonction de la température. A une température donnée, la quantité chimisorbée à l'équilibre sera plus importante que la quantité physisorbée, car la chaleur d'adsorption chimique est supérieure à la chaleur d'adsorption physique ($q_c > q_p$). A l'équilibre, l'isobare de chimisorption se situe au-dessus de l'isobare de physisorption.

- **A haute température**, les quantités adsorbées sont faibles (donc θ est faible), et l'énergie d'activation reste faible vis-à-vis de RT : la vitesse d'adsorption sera rapide et l'on atteindra sans difficultés l'isobare de chimisorption à l'équilibre.
- **A plus basse température**, les quantités adsorbées augmentent (donc θ devient grand), et l'énergie d'activation peut devenir très grande devant RT : la vitesse d'adsorption peut devenir très faible et l'équilibre ne sera atteint qu'au bout d'un temps très long.
- **A très basse température**, les vitesses de chimisorption deviennent négligeables, et seule la physisorption sera observée.

Dans la gamme de températures intermédiaires, on observe une **chimisorption hors équilibre** (cf. Figure 9), et l'isobare expérimentalement observé relie les isobares d'équilibre pour la physisorption et la chimisorption. La chimisorption est donc un processus qui n'est réversible qu'à haute température et à faible taux de recouvrement.

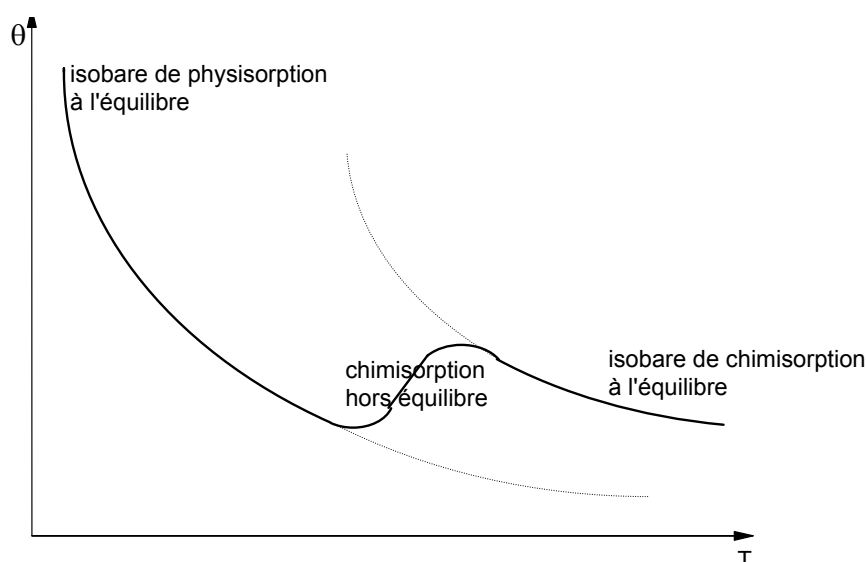


Figure 9. Influence de la température sur la mise en équilibre du système.

2 Les isothermes d'adsorption

2.1 Forme de l'isotherme

A l'équilibre, et ceci quel que soit le type d'adsorption, la quantité adsorbée par unité de surface est déterminée uniquement par la température et la pression de l'adsorbat en phase gazeuse. On appelle **isotherme d'adsorption** la courbe qui donne la quantité de gaz adsorbé (en général le volume) en fonction de la pression à température constante.

Le volume adsorbé augmente avec la température, mais les isothermes d'adsorption présentent des formes différentes. Brunbauer a réalisé une étude détaillée de l'adsorption des gaz et a montré que les isothermes pouvaient d'après leurs formes être classées en 5 types :

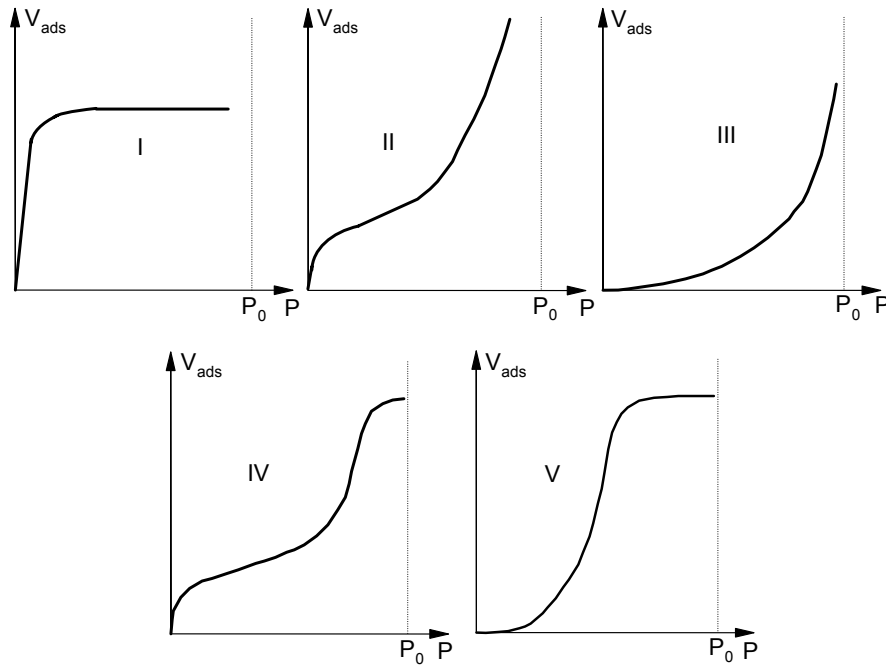


Figure 10. Les 5 types d'isothermes selon la classification de Brunnauer.

2.2 L'adsorption en monocouche

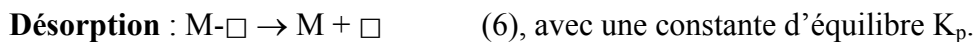
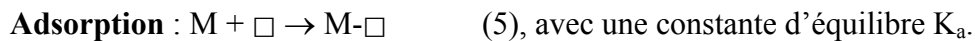
Le modèle le plus simple pour traduire un isotherme d'adsorption est celui de Langmuir. Il sert de base à des modèles plus complexes qui s'appliquent plus particulièrement à l'adsorption chimique (modèles de Freundlich et de Temkin). Tous ces modèles reposent sur des hypothèses de base commune :

1. L'adsorption ne se produit que sur des sites à la surface du solide et, comme le nombre de sites est défini, elle est limitée à une seule couche.
2. Une molécule s'adsorbe sur un site. Si une molécule frappe un site libre, elle s'adsorbe (aucune énergie d'activation ne limite l'adsorption). Si une molécule frappe un site déjà occupé, elle rebondit de façon élastique et retourne dans le gaz sans perte d'énergie.
3. Une molécule adsorbée est désorbée dès que les vibrations de réseau du solide lui fournissent une énergie égale à la chaleur d'adsorption.
4. A l'équilibre, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur de désorption.

Le modèle de Langmuir suppose en outre que :

5. La surface est idéalement homogène et tous les sites sont donc équivalents.
6. Il n'y a pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées sur des sites voisins.

Avec ces hypothèses, l'adsorption et la désorption peuvent être considérées comme des réactions chimiques entre une molécule gazeuse M et un site libre \square :



La vitesse d'adsorption et de désorption peuvent s'exprimer en utilisant le formalisme de la cinétique chimique, en appelant P la pression, N_s le nombre total de sites et N le nombre de sites occupés :

$$V_a = K_a P (N_s - N) \quad (7)$$

$$V_d = K_d N \quad (8)$$

A l'équilibre, on a $V_a = V_d$ et en explicitant le taux de recouvrement $\theta = N/N_s$, on a :

$$\theta = \frac{K P}{1 + K P} \quad (9)$$

où $K=K_a/K_p$ est la « constante d'équilibre » de la « réaction chimique ». Ce modèle permet d'interpréter les isothermes de type I.

2.3 L'adsorption en multicouches

Le modèle de Langmuir et ses dérivés supposent un nombre de sites constant, ce qui est peu compatible avec l'adsorption physique où chaque molécule adsorbée peut servir de site d'adsorption pour une autre molécule. **Brunnauer, Emmet et Teller (B.E.T.)** ont conçu un **modèle d'adsorption en multicouches** pour rendre compte des spécificités de la physisorption. Il repose sur les hypothèses suivantes :

1. La surface du solide peut être divisée en fractions de surface $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$, respectivement recouvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules adsorbées (cf. Figure 11).
2. A tout moment, il y a **équilibre entre la couche i et la couche i-1**.
3. La **vitesse d'adsorption** est proportionnelle à la pression, c'est-à-dire au nombre de collisions entre molécules gazeuses et à la surface impliquée par le phénomène :

$$V_a = a P S \quad (10), \text{ où } a \text{ est un coefficient de proportionnalité.}$$

4. La **vitesse de désorption** est directement proportionnelle à la surface et à un facteur de température analogue au facteur d'Arrhénius :

$$V_d = b S \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (11), \text{ où } b \text{ est un coefficient de proportionnalité.}$$

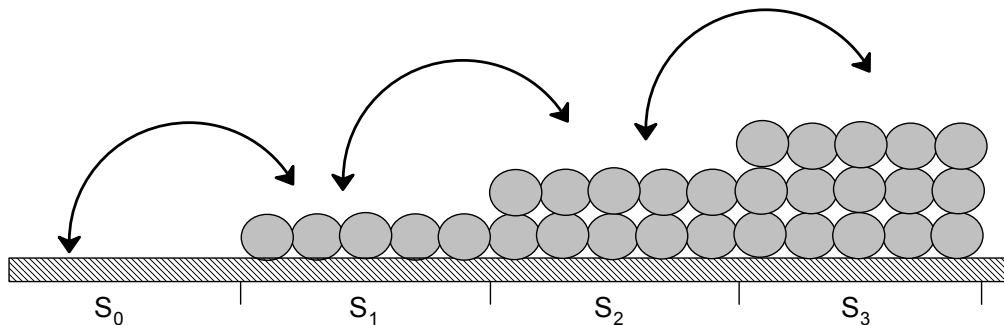


Figure 11. Modèle B.E.T. pour l'adsorption multicouches : $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$ sont respectivement recouvertes par 0, 1, 2, ..., i couches de molécules

5. La première couche adsorbée subit l'effet de la surface du solide et est très différente des autres, pour lesquelles l'effet de la surface est considérablement affaibli. On pourra considérer que **toutes les couches à partir de la deuxième seront identiques**.
6. **Dans les couches 2 à i, les molécules sont à l'état condensé, comme dans un liquide**. On peut assimiler l'énergie Q qui les différencie d'une molécule gazeuse libre à l'énergie de liquéfaction du gaz E_L . Cela revient à assimiler les couches supérieures à un liquide. On peut se demander pourquoi la dernière couche supérieure peut être en équilibre avec la vapeur à une pression inférieure à la pression saturante. Cela provient de l'effet de la surface qui se fait sentir, mais de façon plus atténuée. Chacune des

couches est en équilibre statistique avec celle qu'elle recouvre, c'est-à-dire avec la couche 1.

Si on admet l'équilibre entre l'évaporation et la condensation entre une couche i et la couche $i-1$ sous-jacente, on peut écrire les relations suivantes :

$$a_0 P S_0 = b_1 S_1 \exp\left(\frac{-Q_1}{RT}\right)$$

$$a_1 P S_1 = b_2 S_2 \exp\left(\frac{-Q_2}{RT}\right)$$

$$a_2 P S_2 = b_3 S_3 \exp\left(\frac{-Q_3}{RT}\right)$$

$$\dots\dots\dots$$

$$a_{i-1} P S_{i-1} = b_i S_i \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right)$$

Les hypothèses 5 et 6 permettent d'écrire que les rapports des coefficients de proportionnalité sont les mêmes pour les couches 2 à i : $b_2 / a_1 = b_3 / a_2 = \dots = b_i / a_{i-1} = g$ et $Q_2 = Q_3 = Q_i = E_L$. Les relations précédentes se simplifient et peuvent s'écrire :

$$S_1 = \left(\frac{a_0}{b_1}\right) P S_0 \exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right)$$

$$S_2 = \left(\frac{1}{g}\right) P S_1 \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$$

$$S_3 = \left(\frac{1}{g}\right) P S_2 \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$$

$$\dots\dots\dots$$

$$S_i = \left(\frac{1}{g}\right) P S_{i-1} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$$

En posant : $Y = \left(\frac{a_0}{b_1}\right) P \exp\left(\frac{Q_1}{RT}\right)$ et $X = \left(\frac{P}{g}\right) \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right)$:

$$S_1 = Y S_0$$

$$S_2 = X S_1 = X Y S_0$$

$$S_3 = X S_2 = X^2 Y S_0$$

$$\dots\dots\dots$$

$$S_i = X S_{i-1} = X^{i-1} Y S_0$$

En définissant par une constante C le rapport $\frac{Y}{X}$ on a : $\frac{Y}{X} = C = \frac{a_0}{b_1} g \exp\left(\frac{Q_1 - E_L}{RT}\right)$, où Q_1 est

l'énergie requise pour évaporer une mole de la couche 1 et E_L est l'énergie de liquéfaction du gaz à la température T .

De façon générale, la fraction de surface recouverte par i couches est $S_i = C X^i S_0$.

Sachant que la surface totale est la somme des surfaces partielles, que le volume total adsorbé V est la somme des volumes partiels adsorbés sur chaque surface partielle, et en appelant V_m le volume nécessaire pour recouvrir la totalité de la surface par une couche monomoléculaire,

on obtient par un processus de sommation la relation suivante, qui est **l'équation de l'isotherme B.E.T.** :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C X}{(1-X)(C X + 1 - X)} \quad (12)$$

$$\text{où } C = \frac{a_0}{b_1} g \exp\left(\frac{Q_1 - E_L}{RT}\right) \quad (13)$$

$$\text{et où } X = \left(\frac{P}{g}\right) S_2 \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right). \quad (14)$$

Le paramètre X a un sens physique bien défini : quand $P \rightarrow P_0$ qui est la tension de vapeur du gaz liquéfié à la température de l'isotherme, $X \rightarrow 1$. **X est la pression relative** pour laquelle le volume V de gaz est adsorbé ($X = P/P_0$). La relation B.E.T. est en général vérifiée aux faibles pressions partielles, pour $P/P_0 < 0,35$.

Dans la théorie B.E.T. originale, le nombre de couches susceptibles de s'adsorber peut atteindre l'infini. Or, dans de nombreux cas, le nombre de couches est limité, et un affinement est apporté par **l'isotherme B.E.T. à n couches** :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C X \frac{1 - (n+1) X^n + n X^{n+1}}{1 - X}}{1 + (C-1) X - C X^{n+1}} \quad (15)$$

L'amélioration est surtout sensible pour $X > 0,35$; pour des valeurs inférieures l'isotherme générale est une bonne approximation.

2.4 Equation B.E.T. et formes d'isothermes

Les isothermes de type I (Figure 10) traduisent une adsorption limitée à une, ou un nombre restreint, couche(s). C'est le cas général de la chimisorption, où le plateau correspond à l'occupation de la totalité des sites de surface. Pour la physisorption, une isotherme de type I est liée à une surface microporeuse dont les pores ont des ouvertures légèrement supérieures à la dimension des molécules d'adsorbat. L'isotherme de type I peut être obtenue mathématiquement à partir de l'équation B.E.T. à n couches en prenant $n=1$.

Lorsque n est relativement grand, ce qui est le cas général, la relation B.E.T. rend bien compte des **isothermes de type II et III**, qui dépendent de la valeur de C . La valeur de ce paramètre est d'autant plus grande que la différence de chaleur d'adsorption entre la première couche et les suivantes est élevée. Plus C est grand, plus la distinction entre l'adsorption de la première couche et la condensation des couches suivantes est marquée :

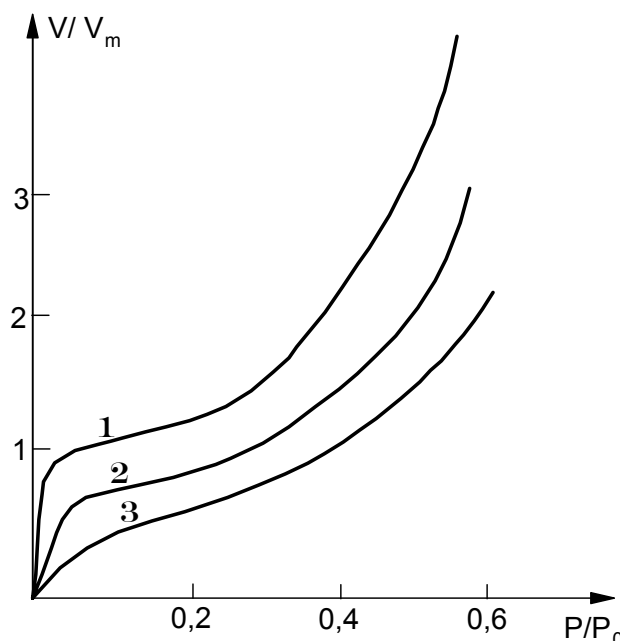


Figure 12. Influence du paramètre C sur la forme d'une isotherme de type II. Courbe 1 : $C = 1\,000$. Courbe 2 : $C = 100$. Courbe 3 : $C = 10$.

Le ressaut de l'isotherme (cf. Figure 12) disparaît pour $C \approx 0,7$, c'est-à-dire pour $Q_1 - Q_2 \approx 0,7$ kcal/mol à 77 K. En dessous de cette valeur l'isotherme devient de type III.

Les **isothermes de type IV et V** ne sont interprétées par le modèle B.E.T. que dans le domaine des pressions relatives peu élevées. Elles correspondent à des adsorptions en multicouches sur des surfaces poreuses présentant des phénomènes de **condensation capillaire** qui seront abordées dans le chapitre consacré à la porosité. Ce modèle ne rend pas compte des isothermes « à marche » pour lesquelles l'adsorption se produit couche par couche sur la totalité de la surface

2.5 Condensation capillaire

Kelvin a montré que si un liquide mouillant (angle de contact $\alpha < 90^\circ$) remplit partiellement un capillaire de rayon r (cf. Figure 13), la pression de vapeur P au-dessus du ménisque est inférieure à la pression de vapeur P_0 du liquide libre :

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(-\frac{2\gamma \bar{V} \cos \alpha}{r R T}\right) \quad (16)$$

où γ est la tension superficielle du liquide, \bar{V} le volume molaire moyen du liquide, r le rayon du capillaire, $\frac{P}{P_0}$ la pression relative.

Les **gaz liquéfiés mouillent tous les types de surface**. On aura α_{ads} compris entre 0 et 90° , et pour une pression P donnée, tous les capillaires de rayon inférieur à r équilibrant la relation de Kelvin seront remplis de liquide, et les capillaires de rayon supérieur seront vides de liquide, c'est-à-dire remplis de vapeur. Ce phénomène rend compte de l'aplatissement des isothermes de type IV et V vers les hautes pressions relatives.

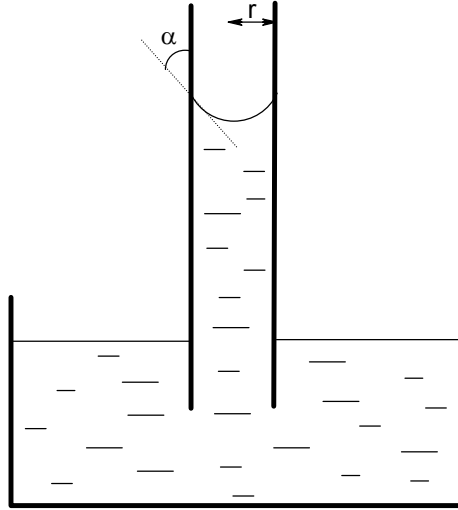


Figure 13. Relation entre l'angle de contact, la pression relative et le rayon du capillaire.

3 Mesures de surfaces par adsorption de gaz

3.1 La méthode B.E.T.

La relation définissant l'isotherme B.E.T. d'adsorption en multicouches peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \text{avec } C = \text{constante} \cdot \exp\left(\frac{Q_1 - E_L}{RT}\right). \quad (17)$$

V et V_m sont respectivement le volume adsorbé et le volume nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche, P et P_0 la pression et la pression de liquéfaction du gaz à la température de l'isotherme. Le membre de gauche de cette équation est appelé **fonction B.E.T.**

En portant $\frac{P}{V(P - P_0)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ (cf. Figure 14), on obtient une droite de pente $\frac{C-1}{V_m C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$. La somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine donne $\frac{1}{V_m}$.

A partir de V_m on peut grâce à la loi de Mariotte ($PV_m = N_m RT$) calculer le nombre N_m de molécules nécessaires pour recouvrir la surface d'une monocouche d'adsorbat. **La surface totale S de l'échantillon est égale à N_m multiplié par la surface σ_0 occupée par une molécule d'adsorbat.** σ_0 peut être calculée à partir de la densité du gaz liquéfié et en admettant que les molécules adsorbées forment un plan compact. Un calcul simple peut alors fournir la relation suivante :

$$\sigma_0 = 2\sqrt{3} \left(\frac{M}{4\sqrt{2} D N_0} \right) \quad (18)$$

avec N_0 le nombre d'Avogadro, M et D respectivement la masse molaire et la densité du gaz liquide.

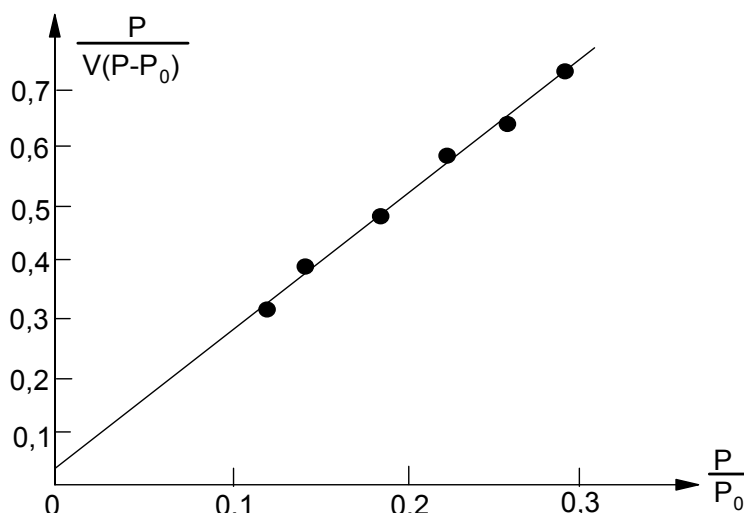


Figure 14. Fonction B.E.T. : $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$.

Le tableau ci-dessous les surfaces σ_0 calculées pour quelques adsorbats :

| Gaz | $T_{\text{ads}} (^{\circ}\text{C})$ | $P_0 \text{ à } T_{\text{ads}}$ (mmHg) | $\sigma_0 (\text{\AA}^2)$ |
|---------------|-------------------------------------|---|---------------------------|
| N_2 | -195 | 775 | 16,2 |
| Ar | -195 | 250 | 12,8 |
| Kr | -195 | 3 | 15,2 |
| CO_2 | -78 | 760 | ≈ 20 |
| n-butane | -78 | 30 | 37,5 |

Figure 15. Surfaces σ_0 calculées pour quelques adsorbats.

Pour la détermination des surfaces, l'adsorbat idéal doit avoir une valeur de la constante C dans la relation B.E.T. qui ne soit ni trop petite ni trop grande. Une **très forte valeur de C** révèle que l'adsorbat est très lié à la surface et risque de se fixer sur des sites spécifiques. Une **très faible valeur de C** indique une liaison faible et, dans ce cas, la mobilité latérale des molécules s'oppose à la constitution d'une monocouche organisée.

De nombreuses études ont montré que sur une grande variété de corps, les valeurs du paramètre C de l'**azote** restaient comprises entre 50 et 300, ce qui fait de ce gaz l'**adsorbat standard de référence** pour les mesures de surface.

3.2 La méthode Harkins-Jura

Harkins et Jura ont développé un modèle différent qui exploite l'isotherme d'adsorption du côté **des hautes pressions relatives, où les surfaces sont recouvertes de plusieurs couches adsorbées**. Ces auteurs ont fait l'analogie entre les couches adsorbées dans ces conditions et les films d'acides gras étalés à la surface de l'eau.

Dans le cas des films moléculaires, il existe une pression bidimensionnelle P qui est décrite par une relation linéaire de la surface σ_0 recouverte par une molécule :

$$P = b - a\sigma_0$$

où a et b sont des constantes liées à la compressivité du film.

Tout se passe comme si les molécules avaient un volume constant et se déformaient sous l'effet de la pression. Harkins et Jura ont transformé la relation précédente en une relation qui s'applique aux couches adsorbées :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = B - \frac{10^{20} a S_w^2 M^2}{2 R T N_0 V^2} = B - \frac{A S_w^2}{V^2} \quad (19)$$

où a , A et B sont des constantes ;

S_w : la surface du solide ;

V : le volume adsorbé ;

M : le volume molaire du gaz.

Cette relation est en général utilisable dans le domaine de pression relative compris entre 0,5

et 0,8. Si l'on porte $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ en fonction de $\frac{1}{V^2}$, on obtient une droite de pente $-AS_w^2$. A est

une constante qui peut être déterminée à partir d'échantillons dont la surface est déjà connue par mesure B.E.T. Pour l'azote, la constante A est égale à $6,07 \cdot 10^{-2}$ si S_w est exprimée en m^2/g et V en cm^3 TPN (température et pression normalisées).

3.3 La méthode de la « courbe-t »

De Boer, Linsen et Osinga ont montré que dans le cas d'échantillons non poreux, la quantité d'azote adsorbé par unité de surface est une fonction unique de P/P_0 pour un très grand nombre de substances. Si l'on admet que les multicouches adsorbées ont la même masse molaire que le gaz liquide à la température considérée, cela revient à dire que statistiquement **l'épaisseur adsorbée t** (de l'anglais *thickness*) est uniquement fonction de la pression relative.

Si l'on admet que les couches adsorbées sont constituées d'un assemblage compact de molécules d'azote, on peut exprimer l'épaisseur t de la couche adsorbée en fonction de la quantité adsorbée W_a à une pression relative donnée, et de la quantité W_m correspondant au recouvrement de la surface par une monocouche :

$$t = \left(\frac{W_a}{W_m} \right) \cdot 3,54 \text{ \AA} \quad (20)$$

L'équation de Hasley relie l'épaisseur t à la pression relative et est valable pour $P/P_0 > 0,3$:

$$t = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \cdot \log \frac{P_0}{P}} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ en \AA.} \quad (21)$$

Si l'on porte graphiquement le volume liquide adsorbé V_{liq} en fonction de l'épaisseur statistique calculée $t = \left(\frac{W_a}{W_m} \right) \cdot 3,54 \text{ \AA}$, on obtient une courbe qui peut prendre trois formes suivantes (cf. Figure 16). La courbe X résulte d'une adsorption en multicouches sur une

surface non poreuse. La courbe Y révèle une condensation capillaire dans des pores qui débute lorsque la pente commence à croître. La courbe Z caractérise l'existence de très petits pores qui se remplissent à faible pression relative par adsorption multicouches, ce qui réduit d'autant la surface disponible pour l'adsorption ultérieure. La **courbe V-t** peut être utilisée pour une estimation rapide de la surface spécifique. Les résultats obtenus ne peuvent être que des approximations, même si l'on se réfère à une courbe plus spécifique (halogénures, métaux, oxydes, carbones, etc.)

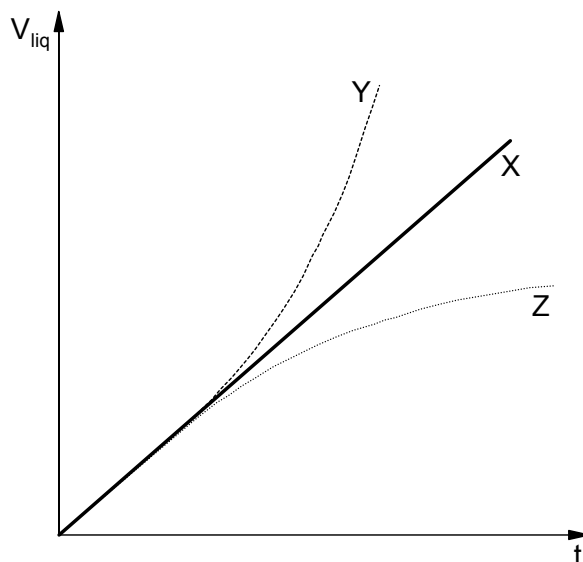


Figure 16. Courbe V en fonction de t : les trois formes de base.

3.4 Mesure de la quantité de gaz adsorbé

Dans son état normal, toute surface solide est recouverte d'un film adsorbé qu'il est nécessaire d'éliminer, en désorbant les molécules adsorbées à température élevée et à basse pression. Avant de procéder à la mesure, on procède donc à un **dégazage** en chauffant l'échantillon sous un vide poussé ($\approx 10^{-4}$ mmHg). La température de dégazage choisie est la plus élevée possible n'entraînant pas de modifications structurales dans l'échantillon étudié.

Si un grand nombre d'adsorbats ont été étudiés, dans la pratique des mesures, c'est presque exclusivement l'**azote** (et accessoirement le krypton) qui est utilisé à la température de l'azote liquide (-195°C). Une quantité d'azote (déterminée par la mesure de sa pression, de son volume et de sa température) est mise en présence d'une masse connue d'échantillon. Lorsque le système a atteint son équilibre (P , V et T stabilisés), la quantité de gaz restante est déterminée, et la différence donne la quantité adsorbée. La précision des mesures de quantité de gaz adsorbé dépend de celle du « **volume mort** » qui environne l'échantillon. Celui-ci est mesuré en utilisant de l'hélium, qui ne s'adsorbe pas et dont les petites molécules peuvent pénétrer dans les plus petits interstices.

La quantité adsorbée est obtenue par différence entre la quantité initiale de gaz et la quantité restante, cette dernière doit être aussi faible que possible devant la première. Lorsque la surface totale à mesurer est faible, du fait de la tension de vapeur élevée de l'azote (≈ 775 mmHg), la quantité adsorbée est faible devant celle qui est introduite dans le volume mort. On utilise alors du krypton qui a une tension de vapeur beaucoup plus basse (≈ 3 mmHg).

4 Porosité

Les solides, qu'ils soient cohérents ou sous forme de poudre compactée présentent des espaces libres appelés pores. Ceux-ci peuvent être isolés dans le solide (pores fermés) ou connectés entre eux (et avec l'extérieur), pour former un réseau de capillaires. Pour caractériser de façon exhaustive la porosité d'un échantillon, il faudrait pouvoir disposer des informations suivantes : la porosité totale, la forme géométrique des pores, le rayon moyen des pores et la distribution des dimensions des pores.

4.1 Porosité totale

Elle est couramment appelée « porosité », sans qualificatif. Elle est le rapport du volume des pores au volume total de l'échantillon :

$$P = \frac{V_P}{V_T} \quad (22)$$

où V_P est le volume des pores et V_T le volume total de l'échantillon. P , sans unité, s'exprime en pourcentage. On définit de la même manière la **porosité ouverte** :

$$P_O = \frac{V_{PO}}{V_T} \quad (23)$$

et la **porosité fermée** :

$$P_F = \frac{V_{PF}}{V_T} \quad (24)$$

La somme de P_O et de P_F donne la porosité totale P .

On définit aussi le **volume poreux spécifique** qui est le volume des pores ramené non plus au volume de l'échantillon, mais à sa masse. On l'exprime habituellement en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

4.2. Forme géométrique

La structure de la porosité d'un échantillon est souvent très complexe. Les pores peuvent être en forme de tubes réguliers ou présentant des étranglements, en forme de fissures à bords parallèles ou se terminant en coin ; ils peuvent être ouverts aux deux extrémités ou borgnes, avec des formes plus ou moins sphériques, avec des entrées larges ou étroites, etc...

Les systèmes poreux consistent généralement en des **réseaux interconnectés de pores**. Les mesures de taille de pores dépendent souvent de la séquence selon laquelle les pores seront « sondés ». Cette séquence dépend bien sûr de la méthode utilisée. Pour cette raison, les descriptions quantitatives de structures poreuses sont très souvent basées sur des modèles.

Devant l'impossibilité de réaliser une modélisation satisfaisante de la structure d'un réseau poreux réel, un consensus s'est établi pour assimiler le réseau de pores interconnectés à un ensemble de **capillaires cylindriques** qui représente le même volume et la même surface que le réseau poreux réel.

4.3 Rayon moyen des pores

Dans le modèle des capillaires cylindriques on peut négliger les surfaces des sections droites devant les surfaces latérales et le rayon moyen des pores est simplement donné par la relation

$r = \frac{2V}{S}$, où V et S sont respectivement le volume et la surface des pores qui peuvent être identifiés au volume poreux et à la surface spécifique.

4.4 Distribution des dimensions des pores

Il est souvent important de connaître la répartition de la dimension des pores. Le paramètre dimensionnel est le **rayon du pore** (ou son diamètre). Dans le cas de pores cylindriques, le rayon d'un pore est clairement déterminé ; il l'est moins dans un capillaire, même tubulaire, dont la forme est quelconque. On peut alors l'assimiler au rayon équivalent d'un pore cylindrique ayant la même aire de section droite.

Le concept géométrique de rayon de pore perd toute signification dans le cas de pores de forme quelconque dont le rayon change de point en point. Du fait des caractéristiques des méthodes de mesure, le paramètre dimensionnel est le « **rayon d'entrée** » du pore qui correspond à la plus petite section le mettant en communication avec l'extérieur (cf. Figure 17).

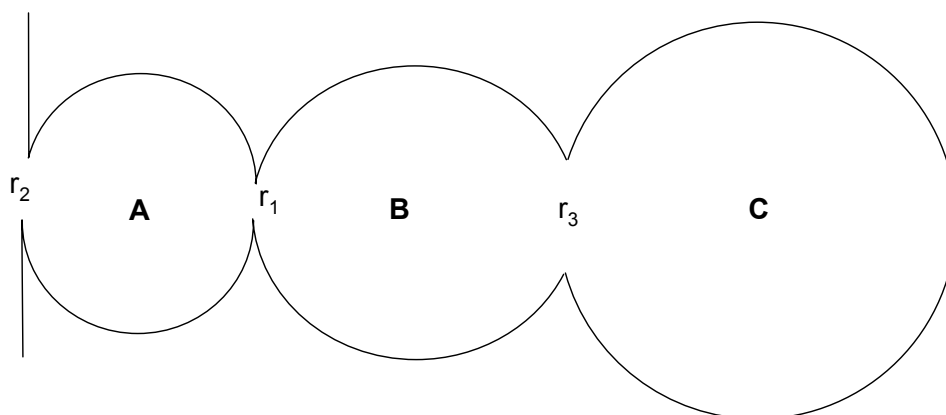


Figure 17. Rayon d'entrée des pores ($r_1 < r_2 < r_3$). Le volume du pore A sera compté au titre du rayon r_2 . Celui du pore B sera compté au titre du rayon r_1 , de même que le volume du pore C. Aucun volume ne sera compté au titre du rayon d'entrée r_3 .

La terminologie employée est la suivante (recommandations de l'IUPAC) : ¹

- les **micropores** ont des largeurs inférieures à 2 nm ;
- les **mésopores** ont des largeurs entre 2 et 50 nm ;
- les **macropores** ont des largeurs supérieures à 50 nm.

5 Analyse porale par adsorption

5.1 Hystérèse des isothermes d'adsorption / désorption

La relation de Kelvin (cf. équation (16)) appliquée au remplissage d'un pore de rayon r par du gaz liquéfié conduit à une situation de « tout ou rien ». Le pore cylindrique est soit totalement rempli de liquide, soit totalement vide (c'est-à-dire rempli de vapeur avec sa surface recouverte de couches adsorbées). Cela traduit une situation d'équilibre qui peut être atteinte au cours de l'adsorption (remplissage du pore) ou au cours de la désorption (vidange du pore).

- Au cours de l'**adsorption**, le ménisque avance dans le capillaire sur une surface « sèche ». On aura un angle de contact α_{ads} entre 0 et 90°, et pour une pression P donnée, tous les capillaires de rayon inférieur à r équilibrant la relation de Kelvin seront remplis de liquide. Les capillaires de rayon supérieur seront « vides », c'est-à-dire remplis de vapeur.
- Au cours de la **désorption**, le ménisque recule, et l'angle de contact α n'est pas forcément le même. Comme l'adsorbat condensé est en contact avec une surface déjà « mouillée », on peut admettre que $\alpha_{dés} = 0$. On a alors $P_{dés}/P_0 = \exp(-2\gamma V/rRT)$ ce qui donne une valeur plus petite que P_{ads}/P_0 .

On en conclut que **la désorption du liquide contenu dans les pores se fera à une pression inférieure à celle qui est nécessaire pour son adsorption**, ce qui se traduit par une boucle d'hystérèse dans les courbes d'adsorption / désorption.

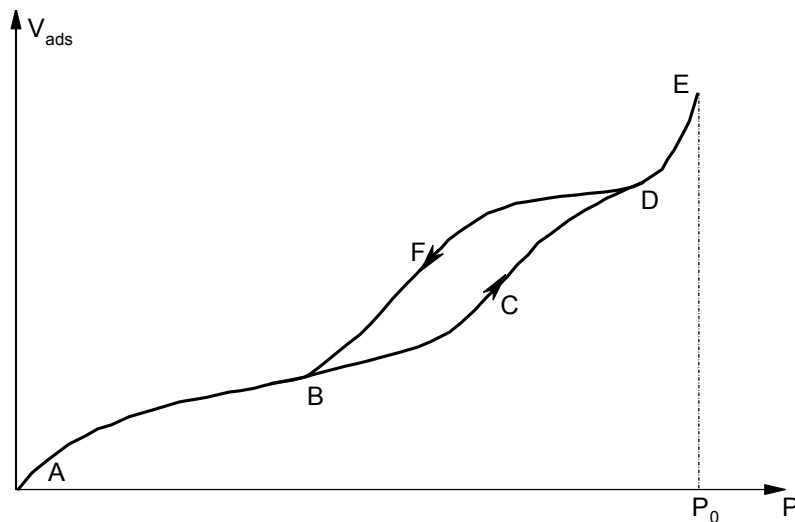


Figure 18. Cycle d'hystérèse dans une isotherme d'adsorption / désorption.

La Figure 18 correspond à des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, mais les cycles d'hystérèse peuvent avoir des formes différentes qui sont habituellement mise en relation avec la **forme des pores** (cf. Figure 19) :

- Deux branches à pente raide situées aux pressions relatives intermédiaires : capillaires de forme tubulaire avec des variations de rayon de l'ordre de 2, ouverts aux deux extrémités ; pores en bouteille avec un goulot un peu inférieur au corps.
- Branche d'adsorption raide tangentant la ligne de pression saturante et branche de désorption s'achevant en pente raide vers les pressions relatives intermédiaires : pores en forme de fissure planes à bords parallèles ou en forme de bouteille avec des corps importants et des goulots courts et très étroits.
- Branche d'adsorption raide aux pressions relatives intermédiaires ou hautes et branche de désorption très aplatie : caractérise une distribution hétérogène de fissures en forme de coin ou de tubes effilés.
- Branche d'adsorption se terminant brutalement sur la ligne de pression saturante et branche de désorption se raccordant régulièrement : pores avec des corps de grandes dimensions et présentant des goulots avec des ouvertures très variables ; pores en fissures ou en tubes effilés ouverts aux extrémités.
- Branche d'adsorption identique à celle du type A, et branche de désorption se raccordant brutalement : pores en bouteille avec des goulots étroits ; une branche d'adsorption sans ressaut marqué traduit une distribution hétérogène de l'ouverture des goulots.

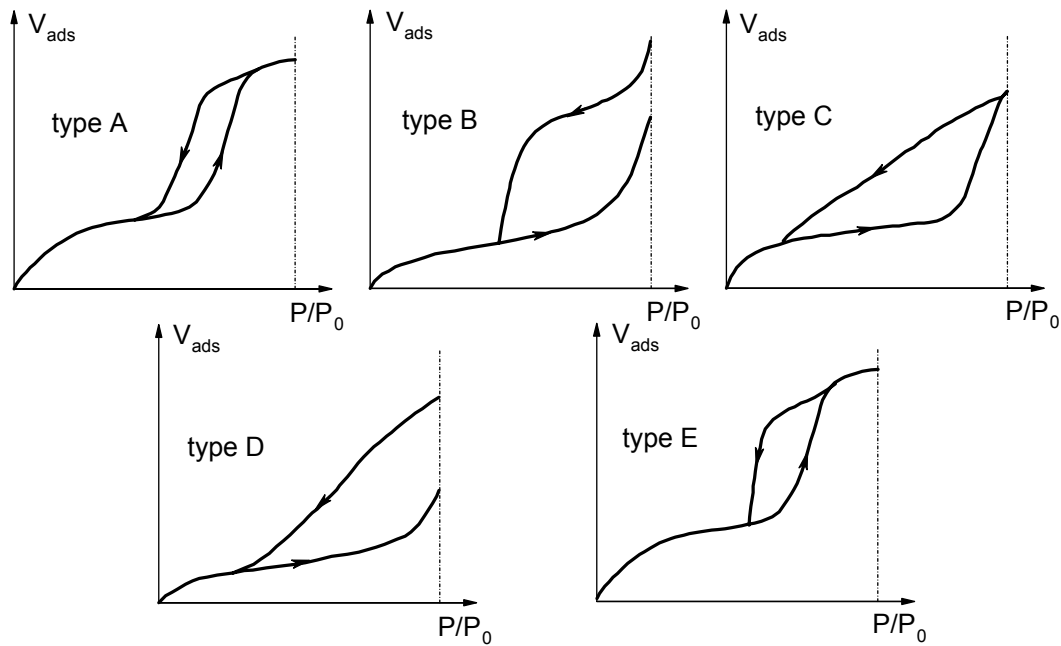


Figure 19. Formes des cycles d'hystérèse d'adsorption/désorption d'après De Boer (V_{ads} : volume fixé).

5.2 Volume poreux total et rayon moyen des pores

Pour déterminer le volume total des pores, il est nécessaire de mesurer le volume total V_T adsorbé à une pression relative la plus élevée possible, par exemple à $P/P_0 = 0,99$. Dans ces conditions, la relation de Kelvin (équation (16)) indique que les plus grands pores cylindriques remplis de gaz condensé ont un rayon de $\approx 950 \text{ \AA}$. Si l'on admet que le volume de gaz condensé dans les pores est grand devant le volume de gaz adsorbé sur les surfaces autres que les parois des pores, le volume V_T représente le volume total de tous les pores dont le rayon d'entrée est inférieur à 950 \AA .

L'hypothèse des pores cylindriques permet de calculer le rayon moyen des pores à partir du volume total adsorbé V_T et de la surface S_{BET} mesurée par la méthode B.E.T. :

$$r_{moyen} = \frac{2V_T}{S_{BET}} \quad (25)$$

5.3 La méthode B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda)

Pour déterminer la distribution des tailles de pores, il est préférable d'utiliser l'isotherme de désorption qui est plus représentative de l'équilibre, car pour la désorption, on peut admettre que l'angle de contact α est nul. Dans le cas toutefois d'une isotherme présentant une hystérèse de type E qui caractérise des pores en forme de bouteille, il est préférable de faire appel à l'isotherme d'adsorption car, avec cette morphologie de pores, le gaz liquéfié contenu dans les cavités importantes n'a pas la possibilité de s'évaporer tant que les goulots étroits ne se sont pas vidés.

Soit un capillaire cylindrique de rayon r rempli de gaz condensé et qui se vide par évaporation à une pression P . En réalité, seul le cœur du pore se vide, car ses parois restent recouvertes d'une **couche adsorbée dont l'épaisseur t est fonction de P/P_0 (équation de Hasley)**. Vis à vis de la condensation capillaire (loi de Kelvin), le rayon critique qui permettra son

remplissage ou son vidage ne sera pas r , mais un rayon $r_K = r - t$ appelé rayon de Kelvin. La quantité de gaz désorbée au cours d'une diminution de pression de P_1 à P_2 est la somme de deux contributions :

- L'évaporation du gaz liquide condensé dans les pores dont le rayon de Kelvin permet le vidage à la pression P_2 . Avec l'azote comme adsorbat, les pores qui se videront entre P_1 et P_2 auront un rayon de Kelvin vérifiant :

$$\frac{4,15}{\log\left(\frac{P_0}{P_2}\right)} \leq r_K < \frac{4,15}{\log\left(\frac{P_0}{P_1}\right)} \quad \text{en } \text{\AA}.$$

- La quantité désorbée provenant de la diminution d'épaisseur de la couche de gaz condensée sur les parois des pores dont le rayon de Kelvin à la pression P_2 sera supérieur à $\frac{4,15}{\log\left(\frac{P_0}{P_2}\right)}$. L'épaisseur t de cette couche adsorbée est donnée en fonction

de P_0/P par la relation de Hasley. Pour l'azote, elle passera de :

$$t_{P_1} = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \log\left(\frac{P_0}{P_1}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{à} \quad t_{P_2} = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \log\left(\frac{P_0}{P_2}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{en } \text{\AA}.$$

La distribution des volumes poreux en fonction des rayons d'entrée des pores s'obtient par intégration numérique en découpant des intervalles dans l'échelle des pressions et en commençant par les pressions relatives les plus élevées :

1. Pour chaque limite d'intervalle, la relation de Kelvin fournit le rayon r_K correspondant et la relation de Hasley permet de calculer l'épaisseur t de la couche adsorbée. On en déduit les rayons réels des pores : $r = r_K + t$.
2. On admet que la surface totale est égale à l'aire développée par les pores, ce qui revient à négliger les quantités désorbées sur les surfaces non poreuses et sur les surfaces des pores dont le rayon est supérieur au grand rayon accessible ($\approx 1\,000 \text{ \AA}$) devant la quantité de gaz adsorbée et condensée dans les pores où la condensation capillaire peut se produire. Pour le premier intervalle, la quantité désorbée provient alors uniquement de la décondensation dans les pores de rayons r_K correspondant aux limites de l'intervalle et de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée sur la surface de ces pores.
3. On admet que **les pores sont cylindriques**, ce qui permet de relier leur surface latérale au volume : $S = 2V/r$.
4. Pour les intervalles suivants, le processus est le même, mais la quantité désorbée est augmentée de celle qui provient de la diminution de l'épaisseur de la couche adsorbée sur les surfaces des pores des intervalles précédents.
5. L'intégration numérique doit être arrêtée lorsque P/P_0 s'approche de 0,3 (**limite de validité de la loi de Hasley**), lorsque la diminution de la couche adsorbée devient égale à la quantité désorbée (il n'y a plus de décondensation capillaire, le remplissage des pores est dû à la couche adsorbée) ou **lorsque la pression relative devient inférieure à la fermeture de la boucle d'hystérèse** (absence de pores en dessous de cette pression relative).

Les calculs sont longs et complexes mais ils sont maintenant réalisés de façon automatique par voie informatique à partir des données directement saisies lors des mesures.

5.4 La méthode MP (Micro Pore Analysis)

La méthode **BJH** qui repose sur la condensation capillaire est limitée à l'étude des **mésopores** (diamètres de pores ≥ 20 Å). Les micropores, de dimensions inférieures, sont en effet remplis à basse pression relative dès que leurs parois sont recouvertes d'un petit nombre de couches adsorbées.

La méthode MP est due à Mikhail, Brunauer et Bodor, et utilise le **concept d'épaisseur t de la couche adsorbée**. Elle permet de déterminer le volume, la surface et la distribution dimensionnelle des micropores à partir d'une isotherme.

Considérons une isotherme de type I (cf. Figure 10) qui caractérise une surface microporeuse. A partir des volume TPN de gaz adsorbé, on calcule les volumes équivalents de liquide adsorbé V_{liq} , puis l'épaisseur statistique t de la couche adsorbée par la relation $t = V_{liq} / S_{BET}$, ce qui permet de tracer le graphe $V-t$ (cf. Figure 20). Les trois premiers points s'alignent avec l'origine (entre $t = 0$ et $t = 4$ Å) sur la droite 1 de pente 0,0792. A ce stade, la courbe étant une droite, aucun micropore n'est rempli et la surface de $792 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ qui est obtenue par la relation $S = V_{liq} / t$ est la surface totale = la surface BET.

La droite 2 est tracée tangente à la courbe entre 4 et 4,5 Å. Elle a une pente égale à 0,052 ce qui conduit à une surface de $520 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La différence $792 - 520 = 272 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ est la surface occupée par les pores compris entre 4 et 4,5 Å. En traçant ainsi des tangentes à la courbe $V-t$ pour des portions successives ayant des valeurs de t espacées de 0,5 Å, on détermine les surfaces des pores correspondant. Le calcul est arrêté lorsque la pente devient nulle, indiquant que tous les pores sont remplis.

Il faut remarquer que la signification physique de la dimension mesurée n'est pas clairement définie. En se référant au mode de calcul, elle est obtenue par le rapport du volume des pores à leur surface ; il s'agit alors d'un rayon hydraulique r_h . Dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon hydraulique est égal à la moitié du rayon de la section droite du cylindre. Pour un pore à bordure parallèles, r_h est égal à la demi-distance entre les deux parois.

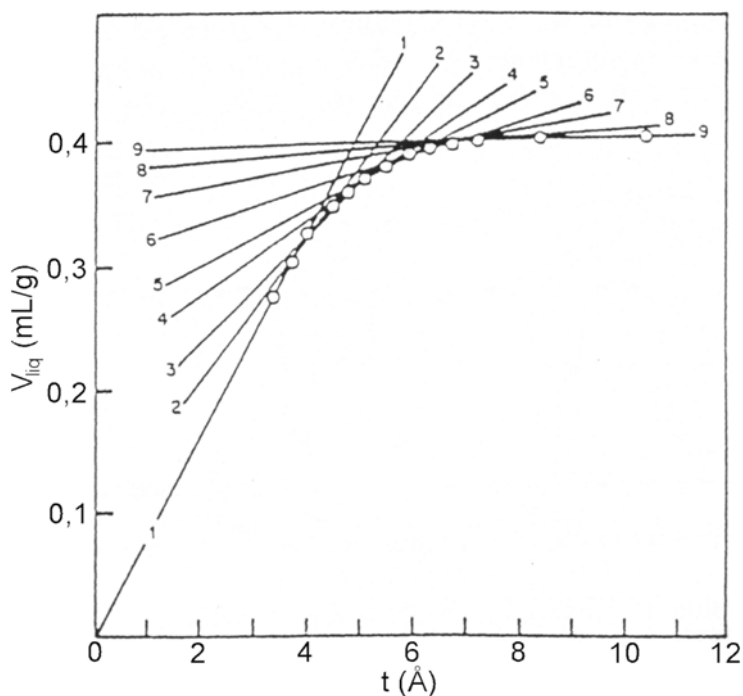


Figure 20. Méthode MP : courbe $V-t$, avec le tracé de ses tangentes.

[1] **Recommendations for the characterization of porous solids**, J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure & Appl. Chem.*, **1994**, vol. 66 n°8, 1739-1758.

Annexe H

Spectroscopie de diffusion Raman

| | |
|---|-----|
| 1 Traitement classique | 247 |
| 2 Traitement quantique | 249 |
| 2.1 Les trois processus de diffusion | 249 |
| 2.2 Les règles de sélection..... | 250 |
| 3 Utilisation de la diffusion Raman en spectroscopie | 251 |
| 4 Les effets de résonance | 252 |

L'effet Raman appliqué aux molécules, aux cristaux, etc., est un cas particulier du problème général de l'interaction onde électromagnétique-matière avec échange d'énergie, dans lequel interviennent les trois faits fondamentaux suivants : la nature ondulatoire et quantique de l'onde électromagnétique, la probabilité d'interaction entre la radiation et la matière et ses états d'énergie.

1 Traitement classique

Envisagée avec les points de vue de la mécanique et de l'électrodynamique classique, l'interaction rayonnement-matière peut se comprendre comme étant **l'interaction entre le vecteur champ électrique de la radiation électromagnétique incidente et les charges portées par la matière**. Le système est alors considéré comme un système mécanique couplé fait de masses rigides reliées par des ressorts, ses fréquences propres étant les fréquences de l'oscillateur. Or, les transferts d'énergie pour des phénomènes vibratoires ont seulement lieu lorsque **la condition de résonance est remplie**. Dans le cas, par exemple, d'un transfert d'énergie mécanique entre une vibration acoustique et un objet, ce transfert n'a lieu (c'est-à-dire l'objet se met à vibrer) de façon significative que si la fréquence acoustique est égale à la fréquence propre de vibration de l'objet. En dehors de ces fréquences, le transfert d'énergie ne se produit pas.

Dans le cas de la spectroscopie Raman il s'agit d'un **processus de diffusion**, la fréquence du champ incident n'étant pas celle de la vibration mise en jeu. En fait, le transfert d'énergie à partir du champ oscillant se fait par l'intermédiaire de son action sur les charges et c'est plus particulièrement le dipôle induit par le champ électrique de la radiation incidente qui est responsable de l'effet de diffusion Raman.

C'est une loi générale de l'électrodynamique qu'un courant oscillant, ce qui revient au même qu'un dipôle électrique oscillant, est le siège d'une émission d'ondes électromagnétiques à la même fréquence d'oscillation. Dans le cas de la diffusion de la lumière par une molécule, **le champ électrique lié à la radiation électromagnétique incidente polarise la molécule** (cette dernière étant un ensemble de charges positives et négatives). Cela induit un moment dipolaire $\vec{\mu}_i$ dépendant du champ \vec{E} et d'une constante α appelée polarisabilité :

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \text{ avec } \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (1)$$

La polarisabilité α qui traduit les forces d'interaction entre les électrons et les noyaux, dépend de la géométrie de la molécule ou du cristal et, en particulier, varie avec les distances internucléaires. Dans le modèle simple de la molécule diatomique, nous pouvons écrire α sous la forme d'un développement limité en série en fonction de la seule distance internucléaire R :

$$\alpha(R) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 R + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial R^2} \right)_0 R^2 + \dots \quad (2)$$

Le **mouvement de vibration interne de la molécule à la fréquence ν_n** entraîne $R = R_0 \cos(2\pi \nu_n t)$, où R_0 est la distance d'équilibre. En ne conservant que les deux premiers termes du développement, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \mu_i &= \varepsilon_0 \left(\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 R \right) \cos(2\pi \nu_0 t) \\ \mu_i &= \alpha_0 \varepsilon_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + R_0 \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \cos(2\pi \nu_n t) \\ \mu_i &= \underbrace{\alpha_0 \varepsilon_0 \cos(2\pi \nu_0 t)}_{\text{diffusion Rayleigh}} + \underbrace{\frac{1}{2} R_0 \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_n)t]}_{\text{diffusion anti-Stokes}} + \underbrace{\frac{1}{2} R_0 \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_n)t]}_{\text{diffusion Stokes}} \quad (3) \end{aligned}$$

Les termes d'ordre supérieur représentent les harmoniques de la vibration de fréquence ν_n . Sous l'action du rayonnement incident, la molécule développe un dipôle oscillant $\vec{\mu}_i$ qui émet un champ aux fréquences ν_0 (diffusion Rayleigh sans changement de fréquence), $\nu_0 + \nu_n$ (raie Raman anti-Stokes) et $\nu_0 - \nu_n$ (raie Raman Stokes). Si la diffusion Rayleigh a lieu dans tous les cas, par contre, la diffusion Raman a lieu seulement si : $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial R} \right)_0 \neq 0$, c'est-à-dire **si le**

mode de vibration interne entraîne une variation de polarisabilité. C'est le cas pour toutes les molécules diatomiques qui sont toutes actives en Raman. En tenant compte des termes d'ordre supérieur, nous nous apercevons que le dipôle induit $\vec{\mu}_i$ peut également émettre à des fréquences d'oscillation qui sont en fait **des combinaisons des fréquences propres de vibration de la molécule**. Nous sommes alors en présence d'**harmoniques** mettant en jeu deux fréquences ou plus ($2\nu_n$, $\nu_n + \nu_m \dots$) dont l'intensité est alors nettement plus faible que celles des fréquences propres. Nous pouvons les observer sur les spectres dits d'ordre supérieur du matériau correspondant au nombre de fréquences mises en jeu ($2^{\text{ième}}$ ordre : $2\nu_n$, $\nu_n + \nu_m$; $3^{\text{ième}}$ ordre : $3\nu_n$, $2\nu_n + \nu_m$ ou $\nu_n + \nu_m + \nu_l \dots$).

Dans le cas général d'une molécule polyatomique ou d'un cristal, le moment dipolaire $\vec{\mu}_i$ induit par le champ $\vec{\varepsilon}$ est un vecteur qui peut être mis sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} \mu_{ix} &= \alpha_{xx} \varepsilon_x + \alpha_{xy} \varepsilon_y + \alpha_{xz} \varepsilon_z \\ \mu_{iy} &= \alpha_{yx} \varepsilon_x + \alpha_{yy} \varepsilon_y + \alpha_{yz} \varepsilon_z \\ \mu_{iz} &= \alpha_{zx} \varepsilon_x + \alpha_{zy} \varepsilon_y + \alpha_{zz} \varepsilon_z \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

En effet, la polarisabilité est un tenseur symétrique dont les composantes sont les coefficients α_{ij} .

Nous avons montré pour la molécule diatomique que l'activité en diffusion Raman est liée à la variation de la polarisabilité. Il en est de même pour les molécules polyatomiques ou les cristaux où il suffit que **l'une au moins des composantes du tenseur de polarisation varie avec le mode normal de vibration considérée** pour que le mode soit actif. De la même manière, un mouvement de vibration des noyaux de la molécule ou du cristal peut donner lieu à une **absorption dans le domaine de l'infrarouge**, si ce mouvement modifie le moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_p$ de la molécule ou du cristal. En d'autres termes, dans le modèle

simple d'une molécule diatomique, une vibration peut absorber un rayonnement infrarouge si la dérivée $\left(\frac{\partial \mu_p}{\partial R}\right)_0$ est non nulle.

Plus généralement, **un mode de vibration de coordonnée normale Q est actif en spectroscopie Raman** ou en spectroscopie infrarouge si les dérivées $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q}\right)_0$ et $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)_0$ respectivement sont non nulles. La polarisabilité $[\alpha]$ et le moment dipolaire $\vec{\mu}$ étant respectivement une matrice et un vecteur, la condition se ramène à ce que l'une au moins des composantes $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_0$ (i et $j = x, y$ ou z) et $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q}\right)_0$ ($i = x, y$ ou z) soit non nulle.

2 Traitement quantique

2.1 Les trois processus de diffusion

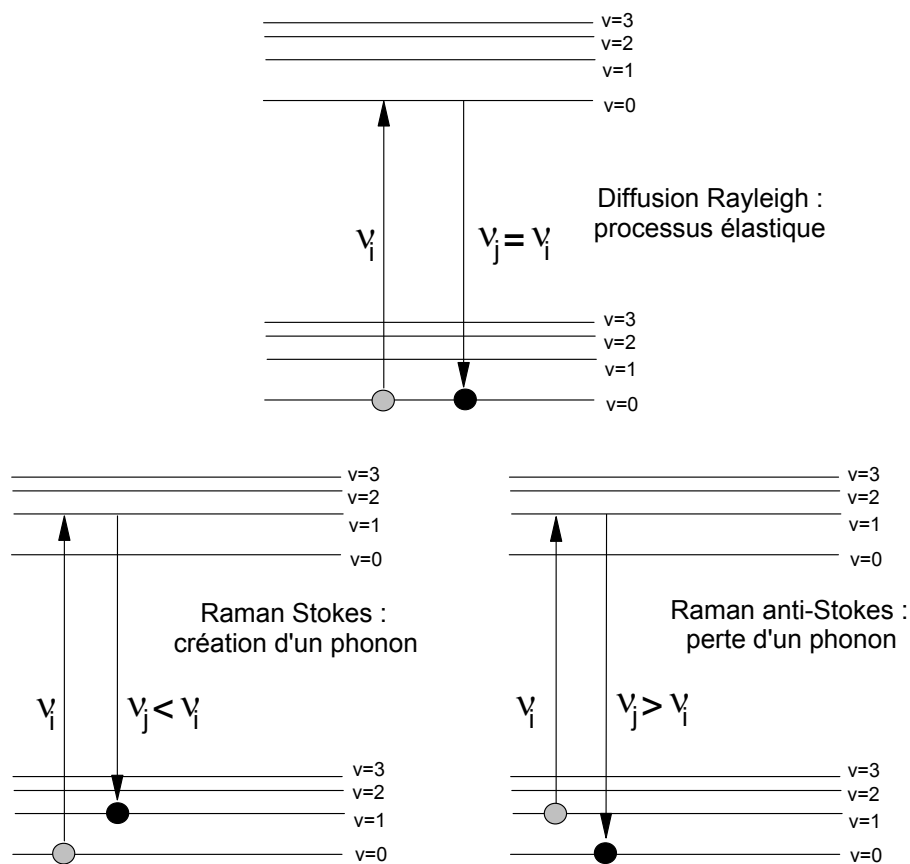


Figure 1. Les différents types de diffusion : élastique (Rayleigh) et inélastiques (Raman Stokes et anti-Stokes).

Le point de vue classique développé précédemment permet de déterminer les fréquences de vibration mais est incapable de décrire certaines restrictions telles que les règles de sélection. **Le traitement quantique permet de déterminer les règles de sélections et de calculer l'intensité des raies.**

L'interaction rayonnement-matière est décrite en théorie quantique comme le passage de la molécule d'un état à un autre. Le principe de la conservation de l'énergie impose que le quantum d'énergie échangée $h\nu$ soit toujours égal à la différence d'énergie entre les deux états considérés. Ainsi, sous l'action du rayonnement incident et sous certaines conditions, les électrons du système peuvent effectuer des transitions entre deux niveaux vibrationnels relatifs à l'état électronique fondamental. La différence entre les fréquences des ondes incidentes et diffusées est alors une mesure directe des fréquences de vibration du système diffusant. Le passage d'un niveau vibrationnel à un autre s'effectue par l'intermédiaire d'un niveau d'énergie virtuel, ce qui fait de la spectroscopie Raman un **processus du second ordre**.

L'interaction rayonnement-matière peut se faire suivant trois processus, selon les niveaux vibrationnels mis en jeu (cf. Figure 1) :

- La **diffusion Rayleigh**, pour laquelle les états vibrationnels initial et final sont identiques. Il s'agit du processus élastique : la lumière est diffusée sans changement de fréquence.
- La **diffusion Raman Stokes** : l'état vibrationnel final possède une énergie supérieure à celle de l'état initial. Le système a gagné un quantum d'énergie vibrationnelle : il y a eu création d'un phonon. Cette énergie a été cédée par la lumière incidente, qui est diffusée avec une fréquence inférieure.
- La **diffusion Raman anti-Stokes** : l'état vibrationnel final possède une énergie inférieure à celle de l'état initial. Le système a perdu un quantum d'énergie vibrationnelle : Il y a eu perte d'un phonon. Cette énergie a été gagnée par la lumière qui est diffusée avec une fréquence supérieure.

2.2 Les règles de sélection

Le processus de diffusion Raman obéit à des règles de sélection imposées par :

1. la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement dans le processus d'interaction,
2. la symétrie moléculaire ou cristalline du système diffusant.

Le premier point fait intervenir les fréquences (ν) et les vecteurs d'onde (\vec{k}) des rayonnements incident (i) et diffusé (d) ainsi que ceux des phonons (\vec{q}_p) créés ou perdus (\pm).

Les égalités suivantes doivent donc être satisfaites (cf. Figure 2) :

$$h\nu_i = h\nu_d \pm h\nu_p \text{ soit } \nu_i = \nu_d \pm \nu_p \text{ (conservation de l'énergie)} \quad (5)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q}_p \text{ (conservation de la quantité de mouvement)} \quad (6)$$

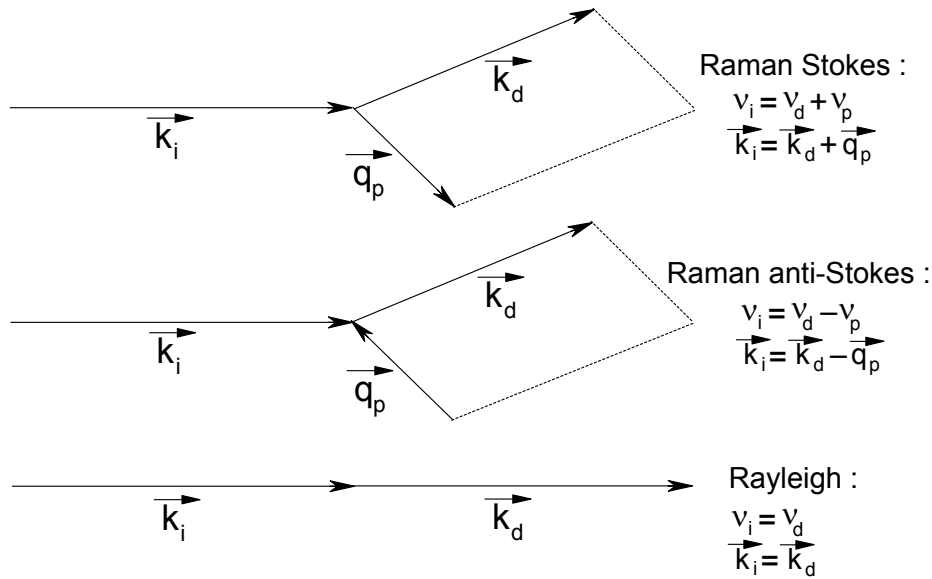


Figure 2. Règles de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement dans les trois types de diffusion.

Or, dans le cas de la spectroscopie Raman, les longueurs d'onde des rayonnements incident et diffusé se situent dans le domaine du visible ou de l'infrarouge proche. Leurs vecteurs d'onde sont donc très faibles comparés à ceux que peuvent prendre les phonons. Nous obtenons la règle de sélection suivante $q_p \approx 0$, ce qui impose que dans le cas des cristaux seuls les modes optiques en centre de zone de Brillouin sont actifs en Raman de 1^{er} ordre.

Par contre dans le cas de la diffusion Raman d'ordre supérieur qui fait intervenir plusieurs phonons (en général deux), la conservation de l'énergie donne :

$$v_i = v_i \pm v_{p1} \pm v_{p2}$$

3 Utilisation de la diffusion Raman en spectroscopie

Les spectres Raman sont obtenus en éclairant un échantillon avec un laser dont on peut régler la puissance (de manière à récolter suffisamment de signal sans dégrader l'échantillon). Une radiation de même fréquence (diffusion Rayleigh) est présente dans la lumière diffusée par l'échantillon, accompagnée des bandes de diffusion Raman à des fréquences légèrement différentes (diffusion Stokes et anti-Stokes). **La position, le nombre et l'intensité relative des bandes Raman** sont caractéristiques du cristal ou de la molécule examinés. Le spectromètre a donc pour rôle de séparer la bande Rayleigh des bandes Raman (beaucoup moins intenses) et de récolter les photons diffusés de manière inélastique.

Les diffusions Stokes et anti-Stokes ayant les mêmes fréquences de vibration, le spectre Raman est parfaitement symétrique par rapport à la **diffusion Rayleigh qui est prise comme référence pour les nombres d'onde** (0 cm^{-1}). En pratique, les raies Stokes sont plus intenses que les anti-Stokes à cause de la probabilité d'occupation des niveaux de vibration décrite par la statistique de Maxwell-Boltzmann. Le rapport des intensités des raies Stokes et anti-Stokes est alors égal à :

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left(\frac{v_0 + v_V}{v_0 - v_V} \right)^4 \exp\left(-\frac{h v_V}{k T} \right)$$

Expérimentalement, du fait de la symétrie entre Stokes et anti-Stokes, **seules les raies Stokes sont étudiées** dans la majorité des cas. Dans certains cas de figure toutefois, la connaissance

de I_S et I_{AS} pour une vibration donnée peut être une bonne mesure de la température de l'échantillon.

Les spectres Raman représentent donc généralement le nombre de photons de la diffusion Stokes en fonction de leurs nombres d'ondes, exprimés en cm^{-1} et en prenant pour origine la diffusion Rayleigh. Pour comparer plusieurs spectres, il est plus commode de représenter plutôt **l'intensité relative** : le nombre de photons d'une bande donnée est choisi comme référence (intensité = 1).

4 Les effets de résonance

La diffusion Raman de résonance est un cas particulier de l'effet Raman qui intervient lorsque **la longueur d'onde de radiation excitatrice est voisine de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée**. L'état intermédiaire virtuel dans le processus Raman peut être décrit comme une combinaison linéaire de tous les états électroniques de la molécule, chaque état étant représenté par un terme pondéré par un facteur d'autant plus grand que l'énergie de cet état est proche de l'énergie excitatrice. En Raman conventionnel, tous les facteurs de pondération sont faibles et de grandeur comparable. Le calcul de l'intensité des raies de diffusion résulte donc d'une sommation sur tous les états électroniques excités et n'est sensible à aucun d'eux en particulier. Les spectres ne renseignent que sur les propriétés de l'état électronique fondamental. En revanche, lorsque la radiation excitatrice est proche (en pré-résonance) ou en résonance avec une (ou plusieurs) transition(s) électronique(s) spécifique(s), le terme de pondération correspondant devient très important et les autres termes de la sommation négligeables. **L'état intermédiaire dans le processus Raman peut alors être assimilé à l'état excité résonant**. Les spectres fournissent donc des renseignements précis sur les propriétés de l'état fondamental, et mettent en valeur une espèce particulière mise en jeu.

La diffusion Raman de résonance est principalement caractérisée par **l'exaltation très importante des intensités (jusqu'à un facteur 10^6) de certains pics correspondant aux vibrations du chromophore**, c'est-à-dire la partie de la molécule impliquée dans la transition électronique. Cette propriété permet d'obtenir, avec des espèces très complexes comme des molécules biologiques, des spectres relativement simples et spécifiques du chromophore excité. Il est aussi possible de sonder sélectivement, avec des radiations appropriées, différents chromophores absorbant à des longueurs d'onde caractéristiques, au sein d'une même espèce ou d'un mélange d'espèces. Sur le plan de la détection, il faut noter une très grande sensibilité de cette méthode du fait de l'exaltation des intensités par résonance. La spectroscopie Raman de résonance est donc tout à fait appropriée à l'étude vibrationnelle de solutions très diluées (composés biologiques ou molécules inorganiques par exemple).

Il s'avère particulièrement instructif pour l'analyse des états électroniques excités de tracer, pour chaque mode de vibration, le **profil d'excitation**, c'est-à-dire la courbe expérimentale qui représente l'évolution de l'intensité Raman en fonction de la fréquence de la radiation excitatrice. La comparaison de ces profils, d'une part avec la courbe d'absorption optique, d'autre part avec les profils calculés à partir des modèles théoriques, peut conduire aux informations suivantes :

- nature et symétrie du niveau électronique en résonance,
- valeur exacte de l'énergie de la transition électronique et du moment de transition correspondant,
- fonction potentielle relative aux modes de vibration mis en jeu,

- modifications éventuelles de la géométrie moléculaire dans l'état excité,
- nature et force des couplages existant éventuellement entre l'état excité résonant et d'autres états excités.

Notons enfin que, dans le cas où la radiation excitatrice est exactement en coïncidence avec une transition électronique, on parle de **résonance exacte, ou encore de fluorescence de résonance**. Il ne faut pas confondre ce phénomène de diffusion discrète avec les processus d'émission de fluorescence et de phosphorescence qui, pour les liquides et les solides, donnent souvent lieu à des bandes très intenses et très larges qui masquent le spectre Raman et en gênent l'observation.